N° d'ordre : 181 série U

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PAR

Michel GAUDUCHEAU

LICENCIÉ-ÈS-SCIENCES

1re THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES HYDROXYQUINONES POLYNUCLÉAIRES

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 22 février 1963 devant la Commission d'examen :

MM. R. LOMBARD ..... Président
A. DELUZARCHE
M. BRINI
Examinateurs

N° d'ordre : 181 série U

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PAR

Michel GAUDUCHEAU

LICENCIÉ-ÈS-SCIENCES

1re THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES HYDROXYQUINONES POLYNUCLÉAIRES

2e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 22 février 1963 devant la Commission d'examen :

MM. R. LOMBARD ..... Président
A. DELUZARCHE
M. BRINI
Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Doyen : Professeur G. MILLOT.

Doyens Honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J.MARESQUELLE.

Professeurs Honoraires : Ed. BAUER, P. de BEAUCHAMP, L.BOUNOURE, H.CARTAN, G.CERF, Cl.CHABAUTY, A.CHRETIEN, A.DANJON, J.DENY, Ch.EHRESMANN, G.FOEX, M.FRECHET, H.GAULT, L.HACKSPILL, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, H.OLLIVIER, G.RIBAUD, E. TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, Et. WOLFF.

Professeurs :

H. WEISS	T.	Physicochimie des Hydrocarbures
G. HUGEL	T.	Chimie du Pétrole
H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie Végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie Générale
J. ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
L. BOISSELET	T.	Chimie analytique du Pétrole
A. MAILLARD	T.T.P.	Chimie
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie minérale et Chimie physique
R. LOMBARD	T.	Chimie Organique
Mlle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
Ph. PLUVINAGE	T.	Physique expérimentale
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physique générale
J.L. KOSZUL	T.	Topologie
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mlle GILLET S.	T.T.P.	Paléontologie
Mlle GAGNIEU A.	T.T.P.	Botanique
R. THOM	T.	Analyse supérieure
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	P.S.C.	Chimie biologique

Professeurs (suite) :

J. BRENET	T.T.P.	Chimie physique
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Fr. STEPHAN	P.S.C.	Zoologie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE	T.T.P	Physique nucléaire
R. CERF	T.T.P.	Physique
M. BERGER	T.T.P.	Mathématiques
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	P.S.C.	Physique
J. BOSCHER	P.S.C.	Mécanique des Fluides
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	P.S.C.	Physique
A. ROCHE	P.S.C.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
J. YOCCOZ	T.	Physique théorique
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	P.S.C.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	P.S.C.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique

Maîtres de Conférences :

J. PARROD	Chimie
R. WEY	Chimie
J. WUCHER	Physique
Mme D. MAGNAC	Physique
Mme M. BRINI	Chimie
M. DAUNE	Physique
J.P. ADLOFF	Chimie nucléaire
J. GREMILLARD	Mathématiques
G. PERNY	Physique
J. LEVISALLES	Chimie
D. BERNARD	Méthodes mathématiques de la Physique
R. BARO	Physique
G. LAPRAZ	Botanique
H. DANAN	Physique
M. ZISMAN	Mathématiques
E. DANIEL	Physique
F. NORGUET	Mathématiques
P. CHEVALLIER	Physique
J. LERAY	Physique

Maîtres de Conférences (suite) :

H. DURANTON	Botanique
R. WEISS	Chimie
P. CARTIER	Mathématiques
J.P. SCHWING	Chimie
M. SIESKIND	Physique
G. MONSONEGO	Physique mathématique
P. GABRIEL	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT - PE

A M A F E M M E

A M E S P A R E N T S

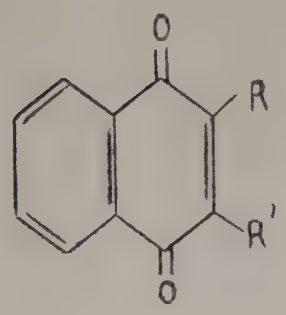
CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE QUELQUES HYDROXYQUINONES POLYNUCLEAIRES

==========

I N T R O D U C T I O N

Les quinones polynucléaires ont une grande importance, en raison de leurs propriétés biologiques.

Dans la série naphtalénique, la méthyl-2 naphtalènedione-1.4 (x) (I) est le plus simple des corps à propriété antihémorragique (1), c'est à dire possédant une activité vitaminique K. Une autre vitamine K, la vitamine K_1 est la méthyl-2 phytyl-3 naphtalènedione-1.4 (II) (2) présente dans de nombreux végétaux, en particulier dans la luzerne. La vitamine K_2, autre méthyl-2 alcoyl-3 naphtalènedione-1.4 où le radical phytyle est remplacé par une chaine latérale plus simple (3), a été isolée de la farine de poisson putréfié.



I R=CH_3 R'=H

II R=CH_3 R'=phytyle

III R=OH R'=H

IV R=OH R'=CH_3

V R=OH R'=alcoyle

VI R=OH R'=$-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_3$

VII R=OH R'=$CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2OH$

VIII R=OH R'=$CH_2-CHOH-CH(CH_3)-CH_3$

IX R=OH R'=$CH_2-(CH_2)_7-C(R)(R)$ R=nC_5H_{11}

Une autre classe importante de composés est celle des hydroxy-2 alcoyl-3 naphtalènedione-1.4 (V). La plus simple :

(x) Nous adopterons dans notre travail, la nomenclature recommandée par l'U.I.P.A.C. (58)

l'hydroxy-2 naphtalènedione-1.4 (III) (4), ou lawsone se trouvant dans les feuilles de Lawsonia Inermis (5) est le principe colorant du henné (6). L'éther méthylique de ce composé a été trouvé dans l'Impaticus Balsamina (7) et possède des propriétés fongicides.

L'hydroxy-2 méthyl-3 naphtalènedione-1.4, appelée phtiocol (IV) (8) est un des constituants des corps gras du bacille tuberculeux humain (9) et joue le rôle de facteur de croissance de ce bacille. Les propriétés vitaminiques K de ce composé présentent un intérêt thérapeutique, d'après les observations de certains chercheurs américains (10). D'autre part le phtiocol est un système oxydo-réducteur très puissant en solution aqueuse (11).

Certains homologues du phtiocol : hydroxy-2 alcoyl-3 naphtalènedione-1.4 (V) ont été synthètisés par S. HOOKER (12), puis par une méthode différente et originale par BUU-HOÏ et P. CAGNIANT (13).

D'autres composés à structure d'hydroxy-2 naphtalènedione-1.4, 3 substituée ont été isolés dans différents végétaux :

-le lapachol (VI) ou hydroxy-2 (méthyl-3' butényl-2')-3 naphtalènedione-1.4 (14), constitue la matière colorante de différents Bignoniacae d'Amérique du Sud.

-le lamatiol (VII), pigment jaune entourant le noyau de la cellule végétale d'une plante australienne est l'hydroxy-2 (hydroxy-4' méthyl-3' butényl-2')-3 naphtalènedione-1.4 (15).

-la dunnione (VIII), pigment optiquement actif du Streptocarpus Dunnii est l'hydroxy-2 (hydroxy-2' méthyl-3' butyl)-3 naphtalènedione-1.4 (16).

-la lapinone (IX) plus complexe est aussi un composé hydroxy-2 naphtaquinonique-1.4 à propriétés thérapeutiques anti-malariale (17).

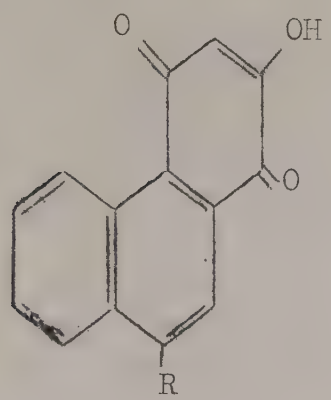
Parmi les nombreuses autres hydroxy-2 naphtoquinone-1.4,

pigments naturels de certaines plantes exotiques, nous citerons la drosérone qui est l'hydroxy-8 phtiocol (18), pigment de la Droséra Whittakeri, plante australienne insectivore.

D'autres naphtoquinones-1.4 mono ou poly hydroxylées en position autre que la position 2 se rencontrent dans certaines plantes. En particulier, la juglone constituant de l'enveloppe verte de la coque de noix, est l'hydroxy-5 naphtalènedione-1.4.

On trouve également dans le règne animal et sous forme de pigment, certaines polyhydroxy naphtalènedione-1.4. Ainsi l'échinochrome A étudiée par R. KUHN et K. WALLENFELS (19) extraite des ovaires de l'oursin de mer Arbacia Pustulosa et qui possède la propriété d'activer le chimiotactisme des spermatozoïdes de cet animal. Une des formes tautomères de ce composé est la pentahydroxy-2.5.6.7.8 éthyl-3 naphtalènedione-1.4.

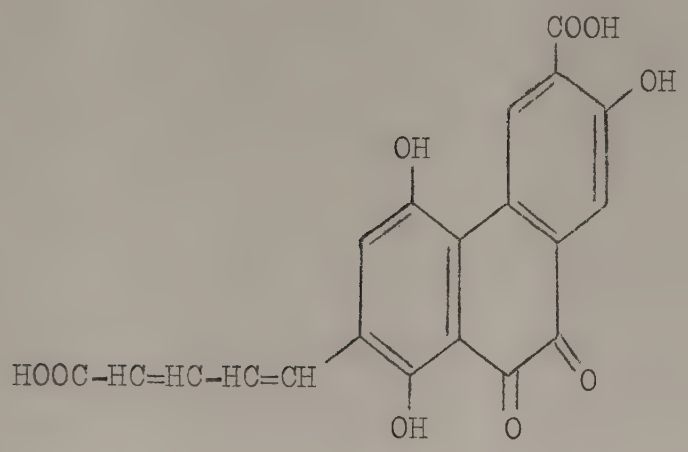
Dans la série phénanthrénique peu d'hydroxy-2 dione-1.4 sont connues. Seules ont été préparées par BUU-HOÏ et P. CAGNIANT (13) l'hydroxy-2 phénanthrènedione-1.4 (XI),



XI R=H
XII R=OCH_3

et l'hydroxy-2 méthoxy-9 phénanthrènedione-1.4 (XII). Dans les composés naturels, aucune quinone de ce type n'a été décelée. L'acide téléphorique extrait du Téléphora Fungi étant une phénan-

thrènedione-9.10 trihydroxy-2.5.8 de formule ci-dessous :



Dans le présent travail, nous nous sommes donné comme but l'étude, d'une part des méthodes de synthèse nous permettant d'accéder à des hydroxyquinones de la série naphtalénique et de la série phénanthrénique et d'autre part, l'étude des courbes d'absorption U.V. et I.R. des différents produits obtenus, afin d'en vérifier la structure.

Notre travail comprendra donc deux chapitres :

-chapitre premier : synthèse d'hydroxy-2 méthyl-3 naphtalènedione-1.4 méthoxylées en 5, 6 et 7, c'est à dire synthèse des méthoxy-5, 6 et 7 phtiocols et étude de leur absorption dans l'U.V., le visible et l'I.R.

-chapitre deuxième : synthèse de deux benzophtiocols isomères : le benzo-5.6 phtiocol (hydroxy-2 méthyl-3 phénanthrènedione-1.4) et le benzo-7.8 phtiocol (méthyl-2 hydroxy-3 phénanthrènedione-1.4), ainsi que la synthèse de deux dérivés substitués du benzo-5.6 phtiocol. L'étude de l'absorption U.V., visible et I.R. de ces composés a été également abordée dans ce chapitre.

Ces recherches ont été entreprises dans le laboratoire de Chimie-Physique des Hydrocarbures de la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, sous la direction de Monsieur P. CAGNIANT, Maître de Recherches au C.N.R.S. Je me permets, ici de lui adresser mes vifs remerciements pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués au cours de la réalisation de mon travail.

Je prie Monsieur le Professeur R. LOMBARD, Professeur de Chimie Organique à la Faculté des Sciences de Strasbourg, qui a bien voulu corriger la dernière épreuve de mon travail et accepter la présidence de mon jury de thèse, de croire à toute ma gratitude.

Je remercie MM. les Professeurs M. BRINI et A. DELUZARCHE, Professeurs à la Faculté des Sciences de Strasbourg d'avoir bien voulu faire partie du jury de ma thèse.

Les analyses carbone et hydrogène ont été effectuées par la Service de Microanalyse du C.N.R.S. à l'Institut de Chimie de Lyon, 93, rue Pasteur. Nous remercions vivement Monsieur le Professeur COLONGE, Directeur de ce service.

Les analyses d'azote ont été faites dans notre laboratoire par la méthode de Kjeldhal selon le mode opératoire de R. BELCHER et A.L. GODBERT (Semi-micro quantitative; organic analysis - Longmans, Green et Co, Londres).

CHAPITRE PREMIER

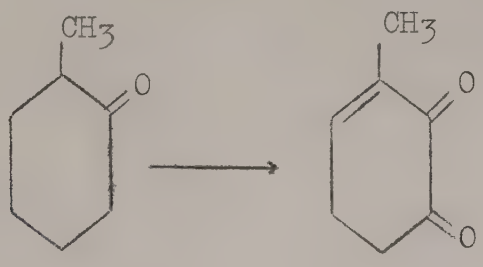
Synthèse des hydroxy-2 méthyl-3 naphtalènedione-1.4 méthoxylées en différentes positions.

P A R T I E T H E O R I Q U E

Deux voies seulement nous étaient ouvertes pour accèder à ces composés à partir d'une même matière première. Développons lestout d'abord de façon générale, pour les cétones dont l'étude antérieure nous a fourni l'argument de ce travail.

I - Méthodes de synthèse utilisées pour la préparation des hydroxy-2 méthyl-3 naphtalènedione-1.4

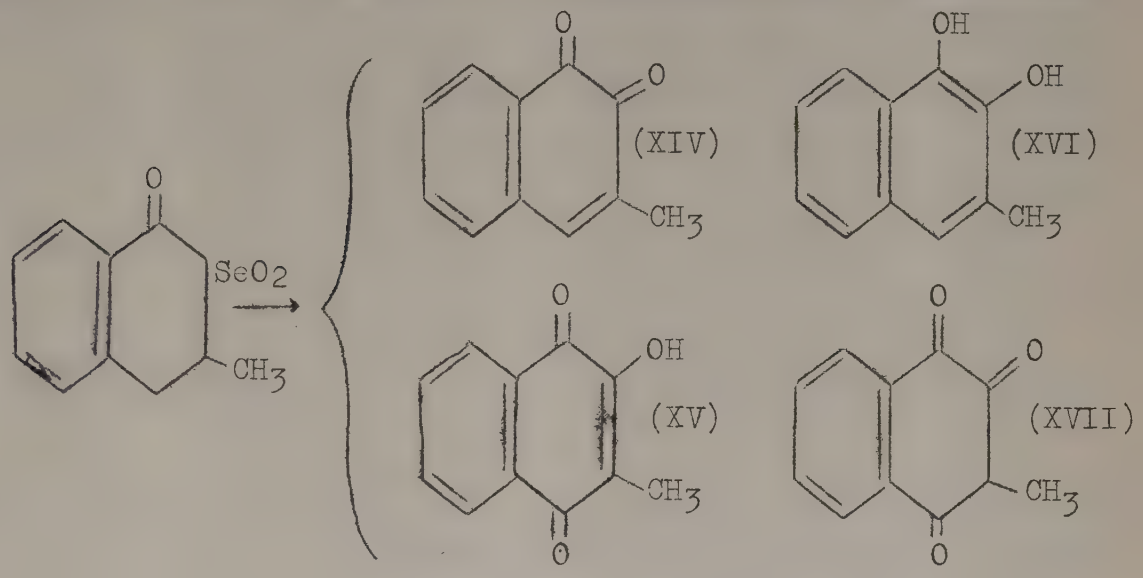
1º) La première méthode, consistant en une oxydation par l'anhydride sélénieux, a été étudiée par RILEY (23) dans le cas de différentes cétones : l'acétone est transformée en méthylglyoxal, l'acétophénone en phényl-glyoxal et la cyclohexanone en cyclohexanedione-1.2. Une anomalie importante pour la suite de notre exposé, mise en évidence par GODCHOT et CAUQUIL (24) concerne l'oxydation de la méthyl-2 cyclohexanone. Ces auteurs obtiennent, au lieu de la méthyl-3 cyclohexanedione-1.2 attendue, la méthyl-3 cyclohexène-3 dione-1.2 (XIII). Un processus de déshydrogénation se superposant selon eux à l'oxydation :



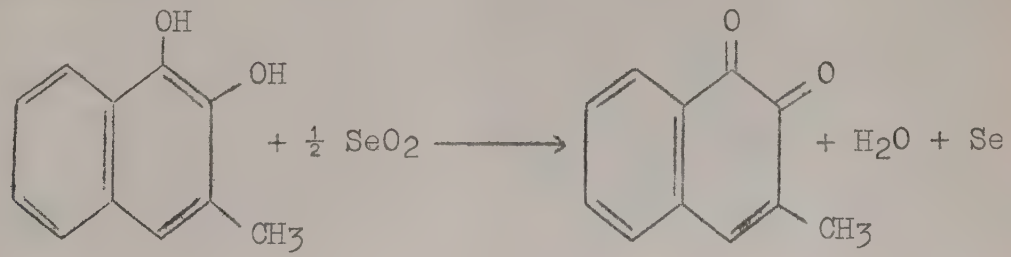
(XIII)

Cependant, remarquons que, dans le domaine des composés naturels, en particulier avec les stéroides, la présence d'un groupement méthyl angulaire n'entraîne pas de processus de déshydrogénation. Ainsi la cholestanone-2 est transformée en cholestanedione-2.3.

Dans la série des tétralones, l'oxydation de la méthyl-3 tétralone-1 (méthyl-3 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalénone-1)



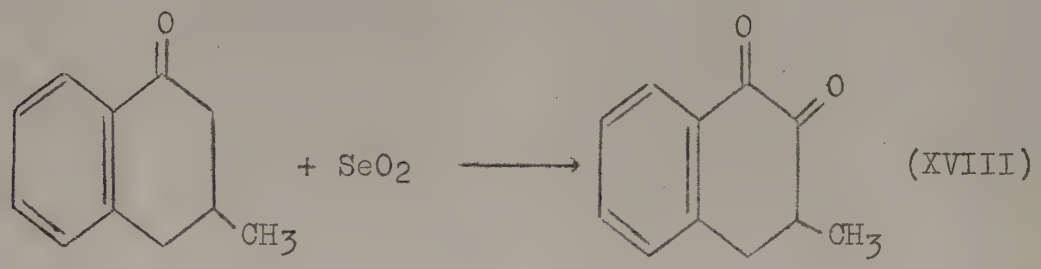
étudiée par WEYGAND et SCHRÖDER (26) conduit à deux produits : la méthyl-3 naphtalénedione-1.2 (XIV) et l'hydroxy-2 méthyl-3 naphtalénedione-1.4 (XV). On pourrait penser que la première de ces quinones, a été obtenue - comme dans le cas de la cyclohexanone de GODCHOT et CAUQUIL (24) - par un processus simultané d'oxydation et de déshydrogénation. WEYGAND et SCHRÖDER ne semblent pas cependant, partager ce point de vue. Selon eux, il y aurait dans un premier stade, formation de dicéto-1.2 méthyl-3 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène par oxydation primaire, dont la forme énolique serait celle du corps (XVI). Celui-ci, le dihydroxy-1.2 méthyl-3 naphtalène, conduirait par oxydation ultérieure au corps (XIV).



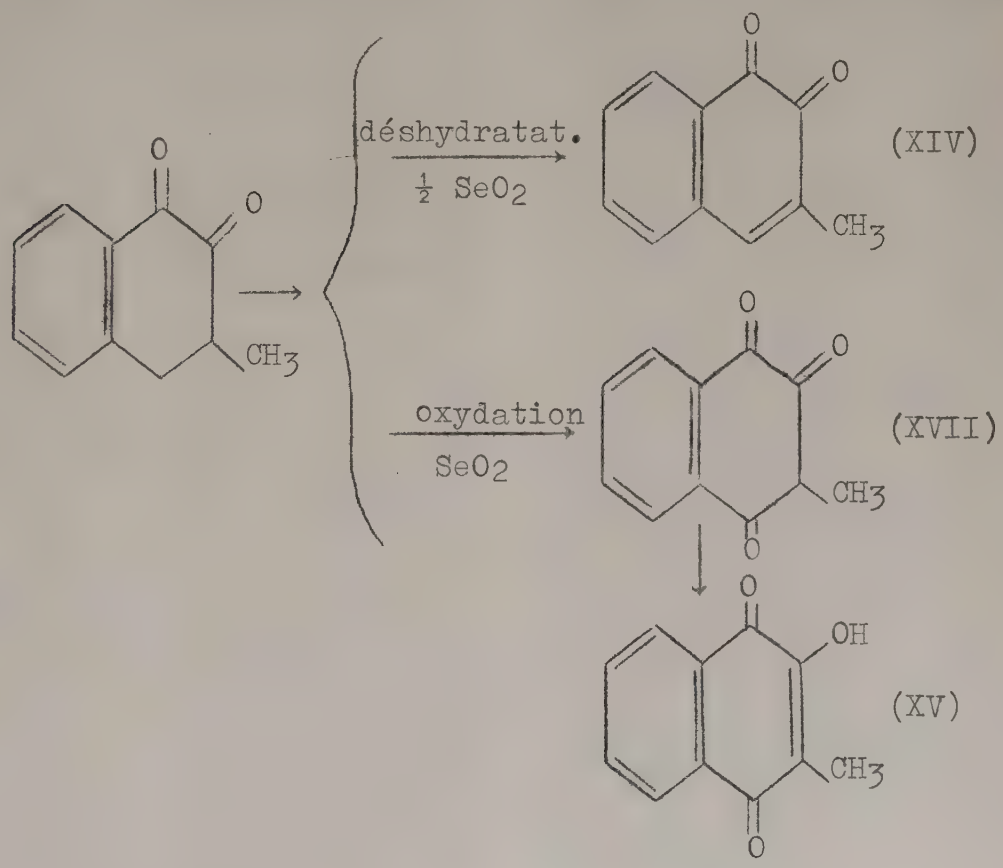
Toutefois, la formation du corps (XVI) à partir de la

dicéto-1.2 méthyl-3 tétraline (XVIII) nous semble bien improbable. Elle exigerait, en effet, un transfert d'hydrogène de la position 3 à la position 1, et de la position 4 à la position 2.

Nous pensons que la réaction se fait bien dans un premier stade suivant l'équation :



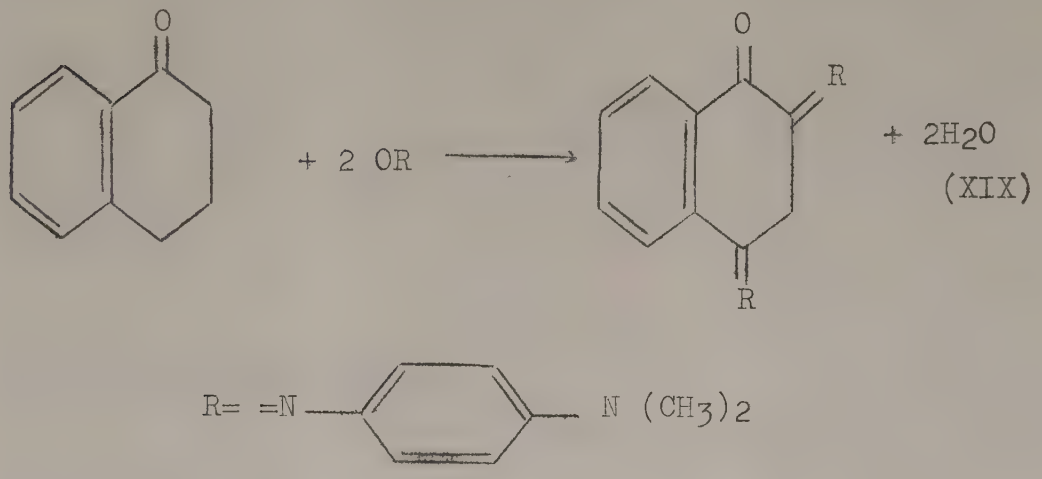
Dans un deuxième stade, il y aurait simultanément, à partir de ce composé et suivant l'hypothèse de GODCHOT et CAUQUIL :

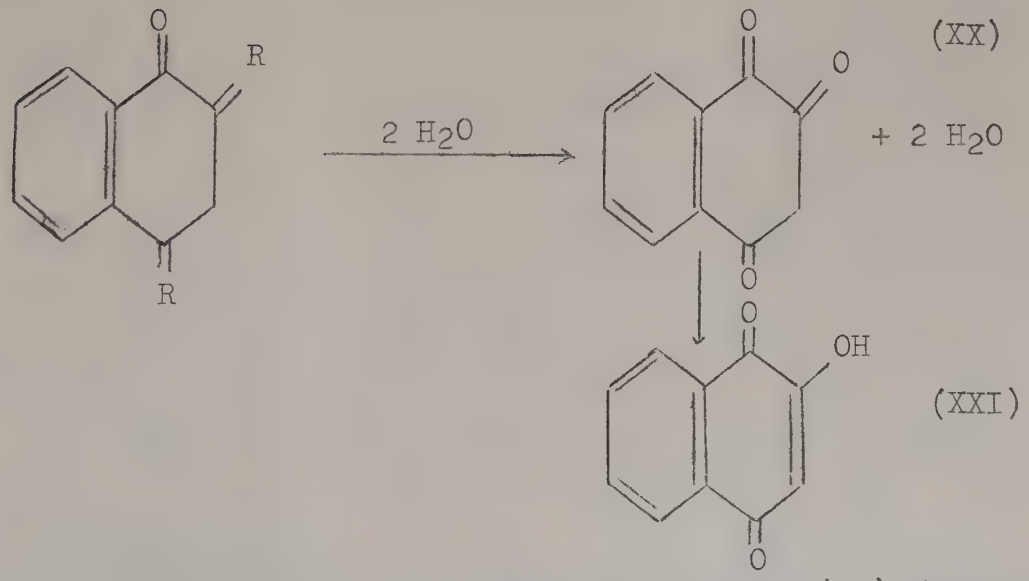


Le phtiocol (XV) étant la forme énolique tautomére de la tricéto-1.2.4 méthyl-3 tétraline (XVII) (méthyl-3 naphtalène-

trione-1.2.4), ce qui résulte du processus réactionnel développé dans la méthode de PFEIFFER et HESSE (27).

2º) La deuxième méthode, celle de PFEIFFER et HESSE consiste à hydrolyser l'azométhine de la tétralone-1 par une solution diluée d'acide sulfurique. Ces azométhines ou bis-p.N diméthylaminoaniles de la tétralone-1 (XIX) étant obtenus par condensation de deux molécules de p.nitroso-N diméthylaniline avec la tétralone-1 selon le schéma réactionnel suivant :

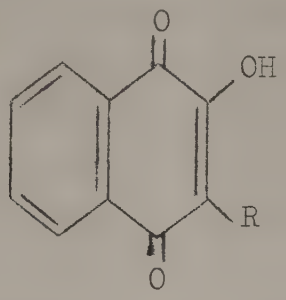




La tricéto-1.2.4 tétraline obtenue (XX) étant la forme

cétonique de l'hydroxy-2 naphtalènedione-1.4 isomère (XXI), plus stable et isolée seule.

BUU-HOÏ et P. CAGNIANT (13) ont étendu cette réaction aux alcoyl-3 tétralones et obtenu le phtiocol et ses homologues supérieurs de formule générale (XXII) :

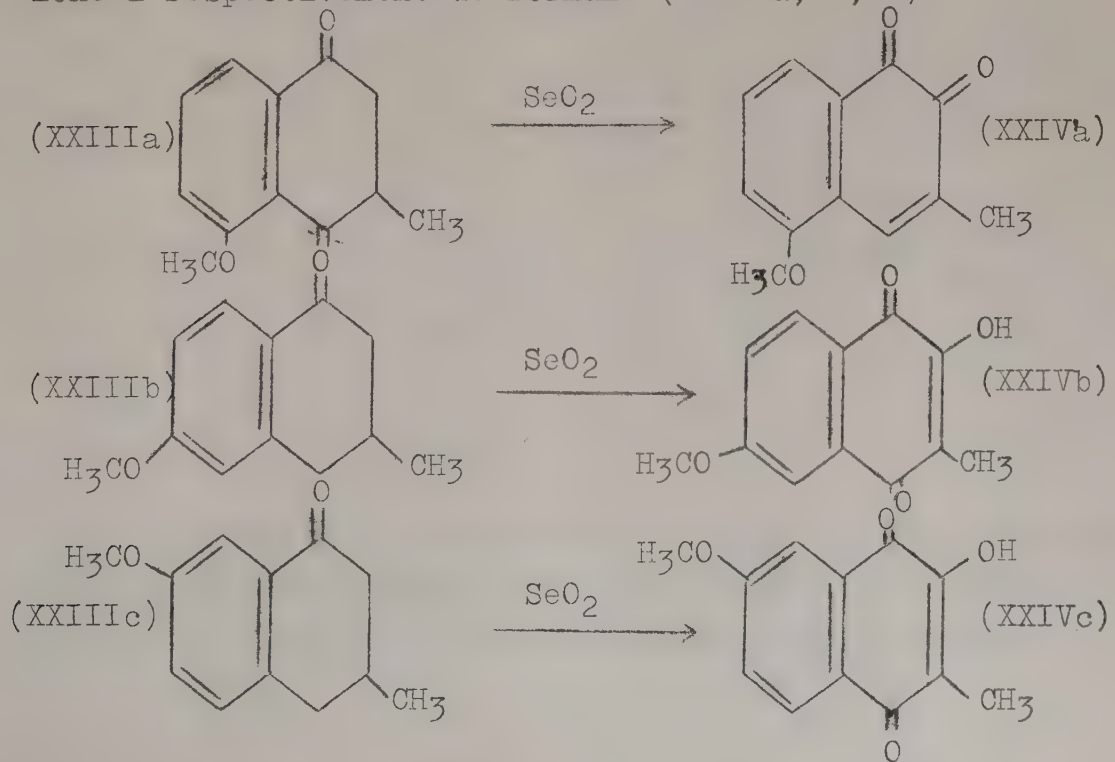


(XXII)

Toutefois, ils n'ont pu isoler les azométhines cristallisés et l'hydrolyse a dû être effectuée sur le produit brut de la condensation.

II - Résultats obtenus

Nous avons étendu dans notre travail, les deux méthodes décrites ci-dessus aux méthyl-3 méthoxy-5,6 et 7 tétralone-1 respectivement de formule (XXIIIa, b, c).



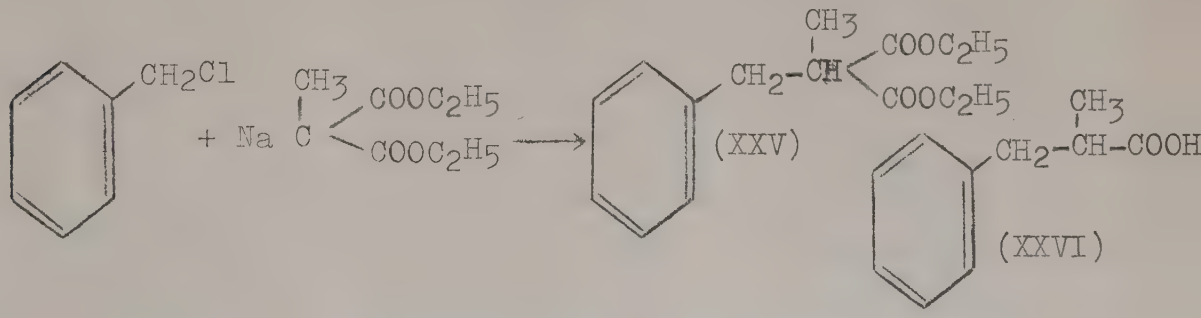
Nous avons constaté que la deuxième méthode (PFEIFFER et HESSE) ne conduisait, au premier stade de la production des azométhines, qu'à des produits non cristallisés, et probablement, malgré tous les essais, à un mélange de mono et bis-azométhines. L'hydrolyse sulfurique de ce composé ne nous ayant pas conduit aux méthoxy phtiocols attendus, nous avons abandonné ce procédé.

La première méthode nous a donné dans des conditions expérimentales identiques pour chaque essai, soit la méthyl-3 méthoxy-5 naphtalènedione-1.2 (rouge) (XXIV'a), soit les méthoxy phtiocols attendus (jaunes) : hydroxy-2 méthyl-3 méthoxy-6 naphtalènedione-1.4 (XXIVb) et hydroxy-2 méthyl-3 méthoxy-7 naphtalènedione-1.4 (XXIVc). Mais dans aucun de ces trois cas, nous n'avons obtenu de mélange des deux corps possibles.

III - Préparation des matières premières : méthodes générales de synthèse des alcoyl-3 tétralone-1 substituées sur le noyau benzénique

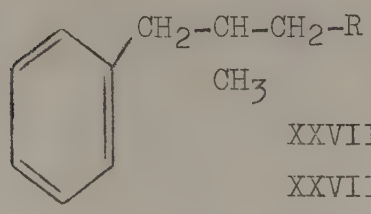
Généralités et résultats obtenus

La première synthèse de la méthyl-3 tétralone a été effectuée par K. WALLENFELS à partir du chlorure de benzyle, condensé avec le monométhyl malonate d'éthyle sodé :

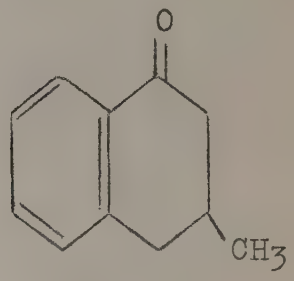


La malonate substitué obtenu (XXV) donne après saponification et décarboxylation l'acide β -phényl α -méthyl propionique (XXVI). L'ester de cet acide a été réduit au moyen de la

technique de BOUVAULT et BLANC en alcool δ -phényl β -méthyl propylique (XXVII).



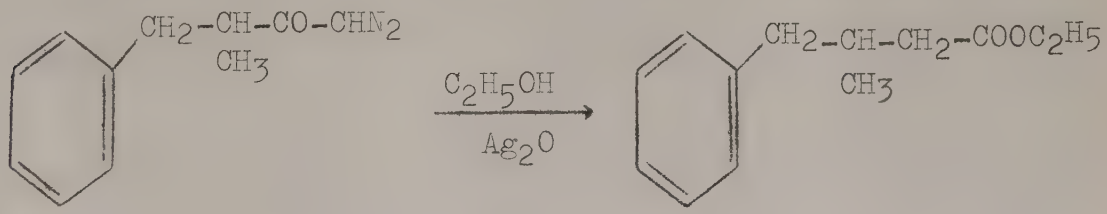
XXVII R=OH XXIX R=CN
XXVIII R=Br XXX R=COOH



(XXXI)

Cet alcool est transformé en bromure correspondant (XXVIII) qui, par réaction avec le cyanure de potassium, conduit au nitrile (XXIX). La saponification alcaline de ce nitrile nous donne l'acide δ phényl β -méthyl butyrique, dont la cyclisation du chlorure au moyen de la réaction de FRIEDEL-CRAFTS donne la méthyl-3 tétralone-1 (XXXI).

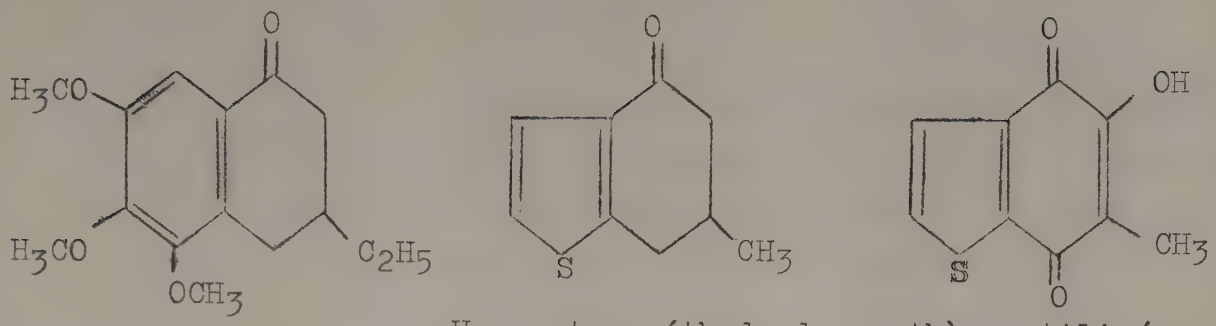
Une variante plus moderne et plus rapide de cette synthèse, consiste à partir de l'acide (XXVI). Le chlorure de cet acide est condensé avec le diazométhane et la réaction d'ARNDT EISTERT appliquée à la diazocétone substituée (XXXII)



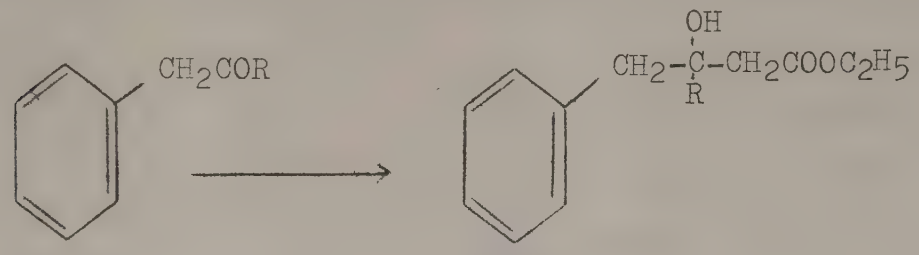
(XXXII) (XXXIII)

L'ester (XXXIII) de l'acide (XXX) est saponifié et cyclisé en tétralone (XXXI). Cette réaction a été utilisée entre autre par WALLENFELS pour effectuer la synthèse de la triméthoxy-5.6.7 éthyl-3 tétralone-1 (XXXIV) (29) et par P. CAGNIANT (30) pour celle de la méthyl-6 tétrahydrothianaphténone-4 (XXXV), cétone de départ pour la synthèse d'un des isologues soufrés du phtiocol.

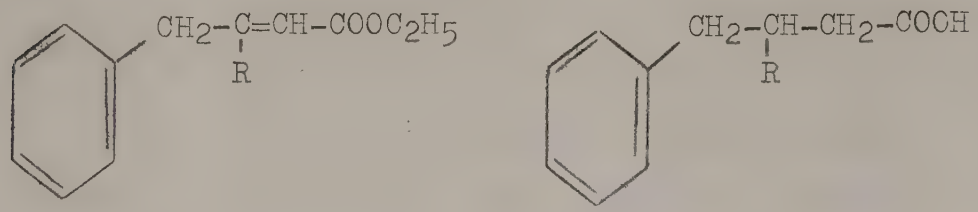
(XXXIV) (XXXV)



Une autre méthode de synthèse utilisée par BUU-HOÏ et P. CAGNIANT (13) consiste à partir d'une alcoyl benzylcétone de formule générale (XXXVI) et de la condenser avec le bromacétate d'éthyle selon la réaction de REFORMATSKY.

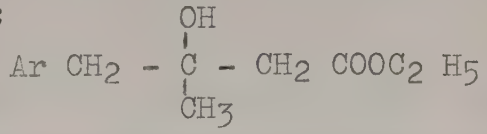


(XXXVI) (XXXVII)



(XXXVIII) (XXXIX)

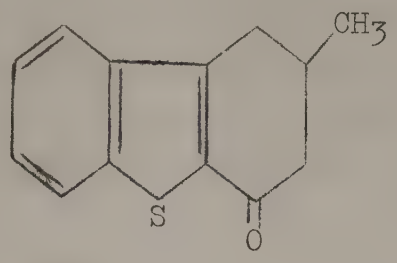
L'hydroxy ester substitué (XXXVII) est déshydraté par P_2O_5 en solution benzénique ou par chauffage avec le sulfate acide de potassium anhydre. Malheureusement lorsque le noyau benzénique est substitué par un radical OCH_3 la déshydratation d'un ester de formule générale :



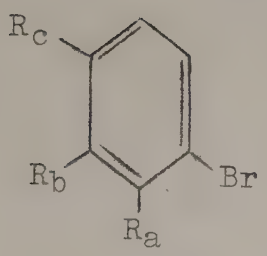
nous donne surtout des résines, de sorte que nous avons abandonné cette méthode. Dans les cas favorables, l'ester éthylénique (XXXVIII) est hydrogéné en ester δ-phényl β-alcoyl butyrique

(XXXIX) qui après saponification conduit à l'acide correspondant, cyclisé en alcoyl-3 tétralone-1.

Une autre méthode d'obtention des acides δ-aryl β-méthyl butyriques méthoxylés sur le noyau, a été utilisée par P. CAGNIANT et D. CAGNIANT (31) pour la synthèse du céto-1 méthyl-3 tétrahydro-1.2.3.4 dibenzothiophène (XL).



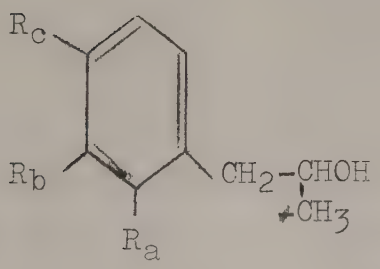
(XL)



XLIa R_a=OCH3 R_b=R_c=H

XLIb R_a=R_c=H R_b=OCH3

XLIc R_a=R_b=H R_c=OCH3



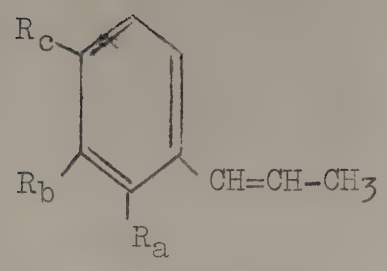
XLIIa R_a=OCH3 R_b=R_c=H

XLIIb R_a=R_c=H R_b=OCH3

XLIIc R_a=R_b=H R_c=OCH3

Cette méthode consiste à condenser le magnésien d'un bromure d'aryle (dans notre cas les o, m et p. bromanisoles) respectivement (XLIa, b, c) avec l'oxyde de propylène, réaction déjà utilisée à maintes reprises (31, 32) et qui dans notre cas donne les β-anisyl propanols (XLIIa, b, c).

Ici nous ferons une remarque importante. Nous obtenons quelles que soient les conditions réactionnelles employées, une forte proportion d'anisyl-1 propène-1 correspondants, probablement formés au cours de la deuxième partie de la réaction (chauffage).

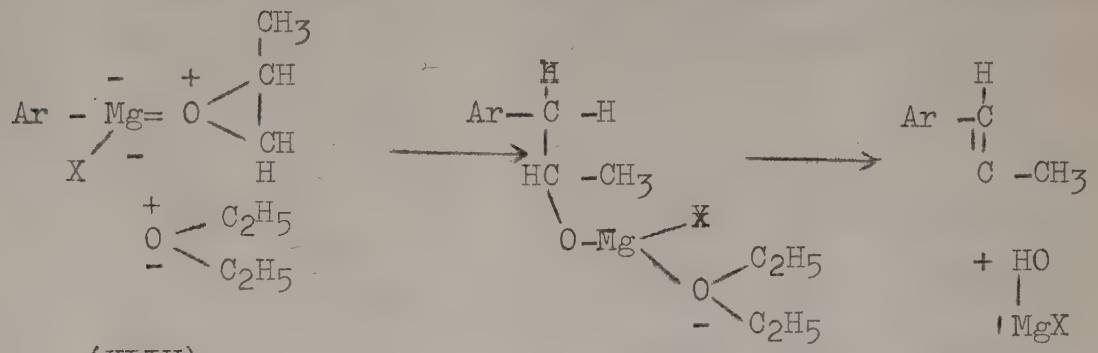


XLIIIa $R_a=OCH_3$ $R_b=R_c=H$

XLIIIb $R_a=R_c=H$ $R_b=OCH_3$

XLIIIc $R_a=R_b=H$ $R_c=OCH_3$

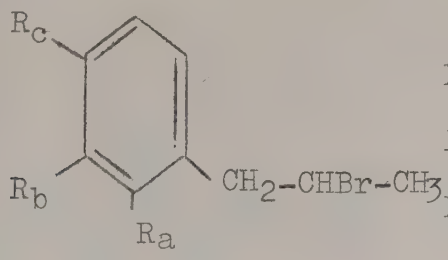
Si nous nous reportons au mécanisme exposé par GAYLORD et collaborateurs dans leur mise au point (32), le complexe formé par action de l'oxyde de propylène sur le dérivé magnésien a la formule générale (XLIV).



(XLIV)

Il y aurait par suite du chauffage, attaque nucléophile par le radical aryl sur le carbone le moins substitué avec ouverture du pont oxydrique (thermolyse).

La suite de la méthode consiste à préparer les bromures de β (anisyl) propyle correspondants (XLVa, b, c)



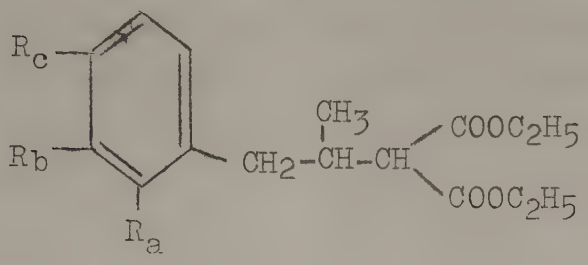
XLVa $R_a=OCH_3$ $R_b=R_c=H$

XLVb $R_a=R_c=H$ $R_b=OCH_3$

XLVc $R_a=R_b=H$ $R_c=OCH_3$

Ces bromures sont ensuite condensés avec le malonate d'é-

thyle sodé avec production, en grande proportion malheureusement, des anisyl-1 propène-1 déjà cités par réaction de déshydrobromuration par le malonate sodé. Les malonates substitués attendus sont cependant obtenus (XLVIa, b, c).

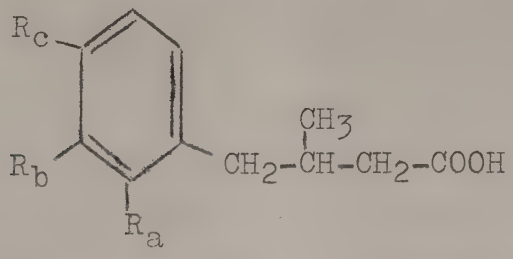


XLVIa $R_a=OCH_3$ $R_b=R_c=H$

XLVIb $R_a=R_c=H$ $R_b=OCH_3$

XLVIc $R_a=R_b=H$ $R_c=OCH_3$

Ces esters saponifiés en acides maloniques correspondants sont décarboxylés en acides γ -anisyl β -méthylbutyriques (XLVIIa, b, c)

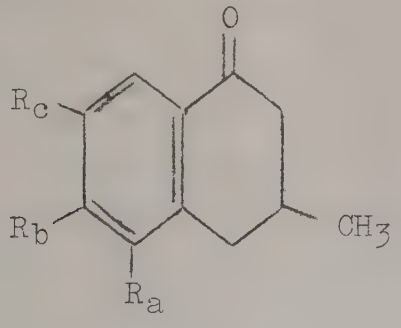


XLVIIa $R_a=OCH_3$ $R_b=R_c=H$

XLVIIb $R_a=R_c=H$ $R_b=OCH_3$

XLVIIc $R_a=R_b=H$ $R_c=OCH_3$

La cyclisation des chlorures de ces acides dans les conditions indiquées dans la partie expérimentale, et qui diffère dans le cas de l'acide γ -(o-anisyl) β -méthyl butyrique, conduit aux méthoxy-5, 6 et 7 méthyl-3 tétralone-1 (XXIIIa, b, c) attendues.



XXIIIa $R_a=OCH_3$ $R_b=R_c=H$

XXIIIb $R_a=R_c=H$ $R_b=OCH_3$

XXIIIc $R_a=R_b=H$ $R_c=OCH_3$

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

(Note : Les températures de fusion ont été déterminées soit en tube capillaire au bloc chauffant, soit sous la loupe binoculaire munie de la platine chauffante de Koffler. Les points de fusion instantanée ont été pris par projection sur bloc Maquenne.)

P R E M I E R E P A R T I E

MODE OPERATOIRE GENERAL : ACTION DE L'OXYDE DE PROPYLENE SUR LES BROMURES D'ARYL MAGNESIUM

Nous avons, avant d'entreprendre les synthèses relatives aux différentes naphtalènes et phénanthrènediones, étudié l'action de l'oxyde de propylène sur les bromures d'aryl magnésium. La mise au point de cette technique qui conduit aux β -aryl propanols, nous servant par la suite dans chacune de nos synthèse, a été effectué sur l' α -bromo naphtalène (XLVIIIa).

On avait déjà constaté (32) que l'action de l'oxyde de propylène sur les dérivés magnésiens donnait des rendements particulièrement variables en alcools, suivant les conditions d'opération.

Nous avons donc dans une première expérience, au bromure d' α -naphtyl magnésium obtenu, ajouté du benzène, et après refroidissement à -5°, une solution d'oxyde de propylène dans le benzène, soit 1,3 fois la quantité équimoléculaire en oxyde, pendant deux heures. On agite le mélange pendant l'addition à l'aide d'un vibreur magnétique. L'éther éthylique est ensuite

distillé et la masse brune consistante obtenue, décomposée sur glace + HCl. Après décantation et traitement par le benzène, la solution est séchée sur sulfate de sodium et le benzène distillé.

Le produit obtenu fournit à la distillation le (naphtyl-1')-3 propanol-2 avec un rendement de 16 %.

Dans une seconde expérience, la première partie de la réaction a été conduite comme précédemment, mais après avoir distillé l'éther, la solution a été portée au bain marie à 85º durant deux heures. Il y a prise en masse. On ajoute, au reflux, trois fois 10g d'oxyde de propylène dans le benzène à 10 minutes d'intervalle. Avant refroidissement complet, la masse brune est décomposée et traitée comme précédemment. Le rendement est sensiblement le même que pour la première expérience : 21 %.

Nous avions noté, dans les réactions précédentes, la faible exothermicité de la réaction entre l'oxyde de propylène et le dérivé magnésien, et l'augmentation du rendement en propanol, en rapport avec la quantité d'oxyde de propylène ajoutée. Ces constatations nous ont conduit à effectuer l'expérience suivante :

On ajoute, à température ambiante, au dérivé magnésien 1,5 fois la quantité équimoléculaire d'oxyde de propylène, rapportée à l'α-bromo naphtalène de départ, dans trois fois son volume d'éther anhydre. L'addition terminée, on laisse refluer douze heures, puis du benzène est ajouté et l'éther distillé. Le traitement du produit obtenu conduit au (naphtyl-1')-3 propanol-2 avec un rendement de 53 %.

Nous avons, compte tenu de l'obtention inévitable des dérivés secondaires propèniques (cf page 15), considéré ce rendement comme satisfaisant. Le mode opératoire précédent a donc été répété dans chacune de nos synthèses.

DEUXIEME PARTIE

I - SYNTHESE DE LA METHYL-3 METHOXY-5 NAPHTALENEDIONE-1.2

Préparation de l'ortho-bromanisole (XLIa)

Ce produit a été obtenu à partir de l'ortho anisidine par la méthode de Sandmeyer déjà décrite (36) à une variante près : le sel de diazonium est formé par action du nitrite de sodium sur le sulfate obtenu par action de l'acide sulfurique sur l'ortho anisidine.

La réaction a été effectuée à partir de 124g d'ortho anisidine (une molécule) et 196g d'acide sulfurique (2 molécules) dans un litre d'eau. Le mélange refroidi est diazoté à une température inférieure à 20º, avec 80g de nitrite de sodium dans 125ml d'eau.

La solution du sel de diazonium obtenu est ajoutée rapidement, par portions de 50ml dans un ballon contenant le bromure cuivreux préparé préalablement (36). Le procédé par entraînement à la vapeur permet de recueillir l'ortho-bromanisole mélangé à l'ortho-méthoxy-phénol.

Un lavage à la soude permettant de séparer ce dernier produit, après traitement des eaux à l'éther sulfurique et distillation du solvant, nous recueillons 150g d'un liquide brun, soit un rendement de 80 %. E_{16}= 100º n_D^{20} = 1,5600 d_4^{20}= 1,4567

Analyse C_7H_7OBr (187,04) Br % calculé 42,72 trouvé 42,70.

Bromure de méthoxy-2 phényl magnésium

On ajoute 187g du bromure précédent dans environ trois fois leur volume d'éther sulfurique anhydre, goutte à goutte,

dans un ballon muni d'un réfrigérant, à une quantité équimoléculaire, plus un léger excès, de magnésium recouvert d'éther anhydre. La réaction est amorcée de la façon suivante : en portant sur une plaque chauffante une solution de quelques grammes de bromure dans l'éther, accompagnée d'un copeau de magnésium, à laquelle on a ajouté un millilitre de bromure d'éthyle. Après attaque nette et suivie du magnésium, le dérivé magnésien auxiliaire ainsi formé est versé dans le ballon chauffé modérément et l'o-bromanisole ajouté. La réaction s'entretient bientôt d'elle-même sans chauffer. Lorsque toute la solution a été ajoutée, on porte deux heures au bain marie.

(Méthoxy-2' phényl-1')-3 propanol-2 (XLIIa)

En opérant sur le dérivé magnésien obtenu, dans les conditions optima décrites ci-dessus (page 19), on obtient en lui ajoutant 87g d'oxyde de propylène dans 100ml d'éther sulfurique anhydre :

-70g de fraction de tête E_{15}= 100-135º
-72g de (méthoxy-2' phényl-1')-3 propanol-2
E_{15} = 137-138º soit un rendement de 52 %.
-13g de fraction de queue E_2= 185-210º
-20g de résines indistillables.

La fraction de tête redistillée fournit :
-20g d'o-bromanisole n'ayant pas réagit
-30g d'un liquide incolore E_{29}= 122-123º que nous avons pensé être le résultat de la déshydratation du (méthoxy-2' phényl-1')-3 propanol-2 (XLIIa) en (méthoxy-2' phényl-1')-1 propène-1 (XLIIIa) ou en (méthoxy-2' phényl-1')-3 propène-1. Les caractéristiques physiques sont n_D^{20}= 1,5340 d_4^{20}= 1,021 (RM calculée 45,94, trouvée 44,90). Nous avons comparé ces résultats avec ceux de la déshydrohalogénation du bromure (XLVa).

Le (méthoxy-2' phényl-1')-3 propanol-2 (XLIIa) est un liquide jaune clair huileux $C_{10}H_{14}O_2$ (166,21) n_D^{20} = 1,5305 d_4^{20} = 1,053 (RM calculée 47,94, trouvée 48,14).

Nous n'avons pu dans la fraction de queue, déterminer de paliers de distillation caractéristiques. Cette fraction contient vraisemblablement du di méthoxy-2.2 diphényle résultant de l'action directe du dérivé magnésien sur l'o-bromanisole n'ayant pas réagi. L'obtention du dérivé magnésien ,comme nous l'avons constaté à la distillation, n'ayant pas été totale.

(Méthoxy-2' phényl-1')-3 bromo-2 propane (XLVa)

La présence du groupement méthoxy exige que nous prenions comme réactif le tri-bromure de phosphore; l'action de l'acide bromhydrique produisant une déméthylation du radical.

On utilise comme solvant le chloroforme auquel nous ajoutons quelques gouttes de pyridine pour neutraliser l'acide bromhydrique formé. Nous laissons tomber goutte à goutte PBr_3, en agitant le mélange réactionnel. Après avoir porté une demi-heure au bain marie à 45º, la solution est versée dans l'eau, reprise au chloroforme, traitée à la soude à 5 % et à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et le solvant distillé.

On obtient à partir de 95g de (méthoxy-2' phényl-1')-3 propanol-2 (XLIIa) 82g de dérivé bromé. E_2 = 118-120º, soit un rendement de 70 % n_D^{20} = 1,5300 d_4^{20} = 1,3082 (RM calculée 54,18, trouvée 54,05).

Analyse $C_{10}H_{13}OBr$ (229,13) Br % calculé 34,87, trouvé 34,84.

β-(méthoxy-2 phényl-1)-propyl malonate d'éthyle (XLVIa)

On verse dans un ballon à trois tubulures muni d'un

réfrigérant de l'alcool éthylique absolu, puis du sodium bien décapé, pesé dans une coupelle contenant du benzène. Chauffer, pour terminer la formation de l'alcoolate, puis laisser revenir à une température d'environ 40º. Nous ajoutons alors le malonate d'éthyle d'un coup en agitant, puis après agitation durant cinq minutes, le (méthoxy-2' phényl-1')-3 bromo-2 propane. Cette addition terminée on porte la solution obtenue, au reflux, pendant trois à cinq heures. L'alcool est ensuite distillé, on ajoute de l'eau et de l'acide acétique et reprend au benzène. La suite classique du traitement conduit au diester malonique.

A partir de 43g de bromure, 36g de malonate d'éthyle, 9g de Na dans 60g d'alcool éthylique absolu, on obtient :

-36g de fraction de tête E_{29}= 105-170º

-38g de β-(méthoxy-2 phényl-1)-propyl malonate d'éthyle (XLVIa) E_2= 184º soit un rendement de 58 %.

La fraction de tête redistillée fournit :

-10g de malonate d'éthyle E_{29}= 105-110º

-20g d'un liquide incolore E_{29} = 122-123º

n_D^{20} = 1,5338 d_4^{20} = 1,023 que nous avons assimilé au produit de déshydratation du (méthoxy-2' phényl-1')-3 propanol-2 (XLIIa). Les deux fractions obtenues jointes et redistillées nous ont conduit à un échantillon de caractéristiques identiques à celui obtenu lors de la déshydratation du propanol.

L'étude spectrale (page 37) nous confirme l'obtention du (méthoxy-2' phényl-1')-1 propène-1 (XLIIIa), de structure trans en expliquant les différences trouvées à l'analyse (page 38), différences dûes à la présence de malonate d'éthyle, malgré la redistillation sur grains de Na de l'échantillon.

Analyse ..... $C_{10}H_{12}O$ (148,20) C % calculé 81,04 trouvé 75,52 H % calculé 8,16 trouvé 8,09 O % calculé 10,80 trouvé 14,56.

Le β-(méthoxy-2 phényl-1)-propyl malonate d'éthyle est

un liquide huileux jaune clair $C_{17}H_{24}O_5$ (308,36)
n_D^{20}= 1,4970 d_4^{20}= 1,074 (RM calculé 82,056 trouvé 81,71)

Acide (méthoxy-2' phényl-1')-3 méthyl-2 propane dioïque-1.1

L'ester précédent est dissous dans de l'alcool éthylique. On lui ajoute de la potasse en quantité stoechiométrique plus un excès de 10 %, dissous dans un minimum d'eau. Le mélange est porté au reflux pendant une nuit. La saponification terminée, on ajoute de l'eau qui dissout la masse brune formée. Nous filtrons à chaud les insaponifiables et acidifions à froid le filtrat. Celui-ci est repris par l'éther et traité.

L'acide malonique substitué solide n'a pas été isolé pur.

Acide δ-(méthoxy-2 phényl-1) β-méthyl butyrique (XLVIIa)

La décarboxylation du diacide précédent est conduite de la façon suivante. Le produit, placé dans un ballon à distiller muni d'une entrée d'air importante est chauffé doucement; un courant d'air étant assuré par l'intermédiaire d'une trompe à eau. Le gaz carbonique s'échappe en fumées blanches alors que des gouttelettes montent dans la masse fondue du diacide. L'opération terminée, on diminue la pression dans le ballon et on distille.

A partir de 38g de diester (XLVIa), on obtient 22g d'acide (XLVIIa) E_3 = 168-170º, soit un rendement de 88 % par rapport au diester (VIa). Cet acide est un liquide jaune clair huileux n_D^{20} = 1,5200 d_4^{20} = 1,086 (RM calculée 57,19 trouvée 58,24).

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{12}H_{16}O_3$ calculé 208,25 trouvé 207.

Chlorure de l'acide

L'acide précédent est dissous dans l'éther sulfurique anhydre. On lui ajoute la quantité aquimoléculaire, plus un ex-

cès de 20 %, de chlorure de thionyle. La solution est portée au reflux pendant deux heures.

Après séparation de l'éther, le chlorure est distillé E_3 = 154º n_D^{20}= 1,5160 d_4^{20} = 1,118 (RM calculée 60,53 trouvée 60,12).

Analyse $C_{12}H_{15}O_2Cl$ (225,68) Cl % calculé 15,70 trouvé 15,40

Céto-1 méthyl-3 méthoxy-5 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (XXIIIa)

Un premier essai de cyclisation a été fait en dissolvant 2g d'acide (XLVIIIa) dans le CS_2 et en utilisant le chlorure stannique comme agent cyclisant. Nous avons obtenu une résine visqueuse brun rouge indistillable après décomposition sur glace + HCl.

Un deuxième essai a été tenté selon la méthode de J. LOCKETT et W.F. SHORT (37). Soit en ajoutant goutte à goutte 3,5ml d'oxychlorure de phosphore à une solution de 5g d'acide (XLVIIIa) dans 100ml de tétrachloréthane, et en chauffant au reflux pendant deux heures et demie. La solution, d'incolore devient brun noir avec dépôt du complexe sur les parois. On décompose sur glace + HCl et traite de façon habituelle, sans omettre un lavage à la soude à 5 % pour séparer l'acide n'ayant pas réagi.

La distillation nous donne 3,3g d'un liquide jaune E_3 = 145º - soit un rendement de 45 %. Nous n'avons pas récupéré d'acide (XLVIIIa) en traitant la solution sodée par HCl.
n_D^{20} = 1,5592 d_4^{20} = 1,118.

Analyse $C_{12}H_{14}O_2$ (190,23) C % calculé 75,76 trouvé 75,34 H % calculé 7,46 trouvé 7,45 O % calculé 16,82 trouvé 16,71.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : aiguilles rouge orangé.
F $(C_6H_6)_{inst.}$ = 229.

Analyse $C_{18}H_{18}O_5N_4$ (370,36) N % calculé 15,13 trouvé 15,12

Action de SeO_2 sur la cétone (XXIIIa) : obtention de la méthyl-3 méthoxy-5 naphtalènedione-1.2 (XXIV'a)

L'oxydation a été faite par l'anhydride sélénieux selon la méthode de WEYGAND et SCHRÖDER (26) : 2g de tétralone (XXIIIa) et 3,5g de SeO_2 sont portés au reflux dans 20ml d'alcool éthylique pendant 5h.½. Le sélénium se sépare dès le début du reflux, et le liquide devient rouge foncé. On filtre à chaud le sélénium et refroidit. Un produit rouge cristallise, est filtré et recristallisé dans le benzène. On obtient 1g de poudre rouge F= 184º, soit un rendement de 45 %.

Quelques cristaux de cette poudre dissous dans un peu d'alcool ne provoquent aucun changement de coloration de la solution en milieu alcalin, ce qui semblerait indiquer l'absence de groupement OH.

Les résultats analytiques :
C % trouvé 71,24 H % trouvé 4,89 O % trouvé 23,48 ne sont pas en faveur d'une structure hydroxyquinonique-1.4 :
C % calculé 66,05 H % calculé 4,62 O % calculé 29,33.

Par contre ils sont compatibles avec l'obtention d'une méthyl-3 méthoxy-5 naphtalènedione-1.2 :
C % calculé 71,28 H % calculé 4,99 O % calculé 23,74, ce qui est en accord avec l'absence du groupement OH et la coloration rouge du produit.

L'étude spectrale confirme l'obtention de ce dernier produit (page 54).

La couleur du sel d'oxonium, obtenu en projetant un cristal de notre produit rouge, à la surface de l'acide sulfurique concentré est bleue.

Notons la difficulté de recristallisation de l'orthoquinone substituée, le Se étant partiellement soluble dans le benzène.

II - SYNTHESE DE L'HYDROXY-2 METHYL-3 METHOXY-6 NAPHTALENEDIONE-1.4.

Préparation du méta-bromanisole (XLIb)

A partir de 186g de méta anisidine (x), dans les conditions décrites pour le dérivé ortho (page 20), nous obtenons 135g de méta-bromanisole, soit un rendement de 47 %.

C'est un liquide vert clair E_{I5} = 105º nD^{20} = 1,5290 d_4^{20} = 1,4847

Analyse C_7H_7OBr (187,04) Br % calculé 42,72 trouvé 42,60.

Bromure de méthoxy-3 phényl magnésium

Il est obtenu à partir de 128g de méta-bromanisole et 19g de magnésium dans les conditions déjà décrites (cf page 21).

(Méthoxy-3' phényl-1')-3 propanol-2 (XLIIb)

En opérant selon le mode opératoire général décrit ci-dessus (page 19) nous obtenons à partir du dérivé magnésien précédemment par l'action de 60g d'oxyde de propylène (x) :

-70g de fraction de tête EI5 = 100-140º

-70g de (méthoxy-3' phényl-1')-3 propanol-2 E_9 = 155-160º soit un rendement de 59 %.

-2,5g de fraction de queue $E_{2,5}$= 178º

-5g de résines indistillables.

La redistillation de la fraction de tête nous a permis d'obtenir :

-55g de méta-bromanisole E_{I5} = 100-110º

(x) produit industriel des Laboratoires Fluka AG.

-18g de produit distillant sans palier caractéristique, E_{I5} = 110-140º, contenant vraisemblablement du (méthoxy-3' phényl-1')-1 propène-1 (XLIIIb)

Le (méthoxy-3' phényl-1')-3 propanol-2 (XLIIb) est un liquide jaune clair n_D^{20} = 1,5302 d_4^{20} = 1,058 (RM calculée 47,94 trouvée 48,50)

La fraction de queue s'est révélée être le di-méthoxy-3.3 di-phényle.

Analyse $C_{I4}H_{I4}O_2$ (286,31 C % calculé 78,48 trouvé 77,11 H % calculé 6,59 trouvé 7,23 O % calculé 14,94 trouvé 15,14.

(Méthoxy-3' phényl-1')-3 bromo-2 propane (XLVb)

La bromuration a été effectuée comme précédemment (page 22) par action de 39g de PBr_3 sur 65g du propanol substitué précédent. On obtient 50g de bromure (XLVb) E_9 = 138-140º n_D^{20} = 1,5456 d_4^{20} = 1,3280 soit un rendement de 56 %. (RM calculée 54,18 trouvée 53,80)

Analyse $C_{I0}H_{I3}OBr$ (229,134) Br % calculé 34,87 trouvé 34,90.

β-(méthoxy-3 phényl-1)-propyl malonate d'éthyle (XLVIb)

Selon le mode opératoire déjà décrit (page 23), nous obtenons à partir de 50g de bromure, 40g de malonate, 5,3g de Na et 68g d'alcool absolu redistillé sur sodium :

-40g de fraction de tête E_{I5} = 100-150º

-15g de di-ester malonique E_6 = 198-200º

On isole dans la fraction de tête, le (méthoxy-3'

phényl-1')-1 propène-1 (XLIIIb) liquide incolore redistillé sur sodium $n_D^{20} = 1,5507$ $d_4^{20} = 0,999$ (RM calculée 45,94 trouvée 45,88).

Analyse $C_{10}H_{12}O$ (148,20) C % calculé 81,04 trouvé 80,50 H % calculé 8,16 trouvé 8,17 O % calculé 10,80 trouvé 11,52.

L'analyse spectrale (page 39) confirme l'obtention du dérivé trans-éthylénique.

Le β-(méthoxy-3 phényl-1)-propyl malonate d'éthyle (VIb) est un liquide jaune clair $C_{17}H_{24}O_5$ (308,36) $n_D^{20} = 1,5029$ $d_4^{20} = 1,081$ (RM calculée 82,056 trouvée 83,16)

Acide α-(méthoxy-3' phényl-1')-3 méthyl-2 propane dioïque-1.1

La saponification est conduite par la potasse de la manière déjà décrite (page 24).

Acide γ-(méthoxy-3 phényl-1) β-méthyl butyrique (XLVIIb)

La décarboxylation du di-acide précédent nous donne 3,5g de monoacide (XLVIIb) E_{10} = 195-198°, soit un rendement de 34,5 % par rapport au di-ester de départ; c'est un liquide jaune huileux. $n_D^{20} = 1,5212$

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{12}H_{16}O_3$ calculé 208,24 trouvé 207.

Céto-1 méthyl-3 méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (XXIIIb)

La cyclisation de l'acide (XLVIIb) a été faite sous l'action de $SnCl_4$, selon la méthode employée par W.E BACHMANN et G.D CORTES pour la cyclisation de l'acide γ-(naphtyl-1) β-méthyl butanoïque (35).

A 3,5g d'acide (XLVIIb) dans 30ml de benzène anhydre,

sont ajoutés 4,5g de PCl_5, on laisse reposer une heure à température ambiante, refroidit sur glace et cyclise par 3,1ml de $SnCl_4$. On porte 10 minutes sur glace et 30 minutes à température ambiante et décompose sur glace + HCl. Le traitement au benzène conduit à 3g de tétralone substituée : liquide jaune visqueux E_3 = 159-162º, soit un rendement de 94 %.

Le liquide cristallise en aiguilles incolores F(éther de pétrole) = 72º.

Analyse $C_{12}H_{14}O_2$ (190,23) C % calculé 75,77 trouvé 75,51 H % calculé 7,46 trouvé 7,45 O % calculé 16,82 trouvé 16,71.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : paillettes rouges
F $(C_6H_6)_{inst}$ = 203º

Analyse $C_{18}H_{18}O_5N_4$ (370,36) N % calculé 15,13 trouvé 15,02.

Action de SeO_2 sur la cétone (XXIIIb) : obtention de l'hydroxy-2 méthyl-3 méthoxy-6 naphtalènedione-1.4 (XXIVb)

A partir de 2g de tétralone substituée, dans les conditions déjà décrites (page 26), nous obtenons 1,5g de produit cristallisé, soit un rendement de 74 %. Aiguilles jaune brun F(C_6H_6) = 182º.

Notons le virage du jaune au rose en milieu alcalin, de la solution obtenue en dissolvant quelques cristaux dans l'alcool à 95 º.

Analyse C % calculé 66,05 H % calculé 4,62 O % calculé 29,33
C % trouvé 65,79 H % trouvé 4,54 O % trouvé 29,02

L'analyse spectrale (page 50) confirme le résultat obtenu.

Nous noterons, comme pour toutes nos hydroxyquinones substituées la difficulté de recristallisation dûe à la solubilité partielle du sélénium dans le benzène.

Le sel d'Oxonium est verdâtre.

III - SYNTHESE DE L'HYDROXY-2 METHYL-3 METHOXY-7 NAPHTALENEDIONE-1.4

Préparation du para-bromanisole (XLIc)

A partir de 124g de p.anisidine (1 mol.) et 196g d'H_2SO_4 (2 mol.) dans un litre d'eau, refroidis et diazotés avec 80g de nitrite de sodium en solution dans 125ml d'eau, on obtient, dans les conditions décrites pour les dérivés ortho et méta (page 20), 150g d'un liquide brun clair, soit un rendement de 80 %. $E_{16} = 100º$ $n_D^{20} = 1,5600$ $d_4^{20} = 1,4567$.

Analyse C_7H_7OBr (187,04) Br % calculé 42,72 trouvé 43,10.

Bromure de méthoxy-4 phényl magnésium

Il est obtenu de la même manière que le dérivé ortho (page 21), soit par action de 187g de bromure (XLIc) dans 200ml d'éther sulfurique anhydre sur 27g de magnésium sec recouvert d'éther anhydre.

(Méthoxy-4' phényl-1')-3 propanol-2 (XLIIc)

On ajoute au dérivé magnésien précédent 87g d'oxyde de propylène dans 100ml d'éther sulfurique anhydre dans les conditions déjà décrites. On obtient :

- -23g de fraction de tête E_2= 75-125º
- -111g de propanol substitué (XLIIc) E_2 = 125º soit un rendement de 67%.
- -10g d'un produit secondaire cristallisé E_2 = 160-200º
- -14g de résines indistillables.

La fraction de tête contient le p.bromanisole de départ

ainsi vraisemblablement que le dérivé propènique, analogue à celui obtenu dans les autres synthèses, soit le (méthoxy-4' phényl-1')-1 propène-1 (XLIIIc). Il ne nous a pas été possible de l'isoler.

Le (méthoxy-4' phényl-1')-3 propanol-2 (XLIIc) est un liquide jaune clair $n_D^{20} = 1,5295$ $d_4^{20} = 1,059$ (RM calculée 47,95 trouvée 46,54). $C_{10}H_{14}O_2$ (166,21).

p.nitro benzoate poudre jaune clair F(alcool aqueux) = 71º

Analyse $C_{17}H_{17}O_5N$ (315,31) N % calculé 4,44 trouvé 4,38.

phényl uréthanne paillettes incolores F(alcool aqueux) = 75º

Analyse $C_{17}H_{19}O_3N$ (285,33) N % calculé 4,90 trouvé 4,82.

Ces dérivés ont été obtenus selon la technique décrite dans Characterization of organic compounds (38)

Le produit cristallisé est le di-méthoxy-4.4 di-phényle, paillettes incolores recristallisées dans un mélange alcool benzène F : 175-176º.

Analyse $C_{14}H_{14}O_2$ (286,31) C % calculé 78,48 trouvé 78,45 H % calculé 6,59 trouvé 6,53 O % calculé 14,94 trouvé 15,02.

(Méthoxy-4' phényl-1')-3 bromo-2 propane (XLVc)

La bromuration de l'alcool s'effectue comme précédemment (page 22), et conduit à partir de 50g de propanol substitué (XLIIc) à 46g de composé halogéné E_1 = 125º soit un rendement de 70 %; liquide incolore $n_D^{20} = 1,5485$ $d_4^{20} = 1,3295$ (RM calculée 54,18 trouvée 54,86).

Analyse $C_{10}H_{13}OBr$ (229,134) Br % calculé 34,87 trouvé 34,80.

β-(méthoxy-4 phényl-1)-propyl malonate d'éthyle (XLVIc)

A partir de 44g de bromure, 36g de malonate d'éthyle et 4,6g de sodium dans 60g d'alcool absolu, nous obtenons :

-35g d'une fraction de tête E_3= 80-180º

-35g de diester (XLVIc) E_3 = 192-195º soit un rendement de 58 %.

On sépare dans la fraction de tête le (méthoxy-4' phényl-1')-1 propène-1 (XLIIIc), liquide incolore E_{15} = 118º n_D^{20} = 1,5459 d_4^{20} = 1,013 (RM calculée 45,94 trouvée 45,88)

Comme dans le cas du dérivé substitué en ortho, les résultats trouvés à l'analyse ne sont pas conformes aux pourcentages calculés. Ceci étant dû, de même que pour le dérivé précédent, à la présence de traces de malonate d'éthyle, que nous ne sommes pas parvenu à éliminer malgré la redistillation sur grains de Na.

Le diester (XLVIc) est un liquide huileux jaune clair n_D^{20} = 1,4938 d_4^{20} = 1,078 (RM calculée 82,06 trouvée 82,64) $C_{17}H_{24}O_5$ (338,36)

Acide -(méthoxy-4' phényl-1')-3 méthyl-2 propane dioïque-1.1

La saponification est conduite comme précédemment (page 24) par la potasse.

Acide δ-(méthoxy-4 phényl-1) β-méthyl butyrique (XLVIIc)

La décarboxylation du diacide nous permet d'obtenir à partir de 80g de diester (XLVIc) 44g d'acide butyrique substitué (XLVIIc), soit un rendement de 86 % E_2 = 178º. c'est un liquide huileux jaune clair n_D^{20} = 1,5218 d_4^{20} = 1,083.

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{12}H_{16}O_3$ calculé 208,24 trouvé 209,10.

Chlorure de l'acide

Par action de $SOCl_2$ comme pour le dérivé substitué en ortho, nous obtenons un liquide incolore E_2= 143,5º n_D^{20} = 1,5229 d_4^{20} = 1,113 (RM calculée 60,53 trouvée 61,90)

Analyse $C_{12}H_{15}O_2Cl$ (225,68) Cl % calculé 15,70 trouvé 15,55.

Céto-1 méthyl-3 méthoxy-7 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (XXIIIc)

On a effectué plusieurs essais :

Une première cyclisation dans le benzène selon le procédé utilisé pour le dérivé substitué en méta (38) nous a fourni à partir de 4g d'acide (XLVIIc) et 3g de $SnCl_4$, 3g de tétralone substituée (XXIIIc) E_2 = 148-149º soit un rendement de 42 %; c'est un liquide jaune clair n_D^{20} = 1,5551 d_4^{20} = 1,097

Un second essai a été effectué en utilisant CS_2 comme solvant. Dans les mêmes conditions et à partir de 4g d'acide (XLVIIc), nous obtenons 3,5g de tétralone substituée soit un rendement de 96 %.

Analyse $C_{12}H_{14}O_2$ (190,23) C % calculé 75,76 trouvé 75,77 H % calculé 7,42 trouvé 7,46 O %calculé 16,82 trouvé 16,77.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone. poudre rouge F_{inst}(benzène) = 208º

Analyse $C_{18}H_{18}O_5N_4$ (370,36 N % calculé 15,13 trouvé 14,85.

Action de SeO_2 sur la cétone (XXIIIc) : obtention de l'hydroxy-2 méthyl-3 méthoxy-7 naphtalènedione-1.4 (XXIVc)

A partir de 2g de tétralone substituée, dans les mêmes conditions que pour les dérivés précédents (page 26), nous obtenons 1,4g de naphtalènedione-1.4 substituée, soit un rendement de 63 %. Poudre jaune $F(C_6H_6)$ = 172°.

Nous constatons un virage du jaune au rose en milieu alcalin, de la solution alcoolique.

Analyse C % calculé 66,05 trouvé 64,92 H% calculé 4,62 trouvé 4,66 O % calculé 29,33 trouvé 28,54

Ce résultat est confirmé par l'étude spectrographique (page 53). Le sel d'oxonium est violet.

E T U D E S P E C T R O G R A P H I Q U E

L'étude spectrographique dans l'ultra-violet et l'infra-rouge nous a permis, d'une part d'identifier la nature des produits secondaires obtenus au cours de nos différentes synthèses et d'autre part de vérifier la structure des produits principaux de ce travail.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du (naphtyl-2')-1 propène-1 et les spectres I.R ont été établis par le Service de Physique de Monsieur le Professeur OURISSON (Ecole Nationale Supérieure de Chimie). Pour ces derniers les déterminations ont été faites à l'aide du spectroscope PERKIN ELMER, modèle 21, soit en solution benzénique, à la concentration de 100 mg/ml de benzène sous une épaisseur de 100 μ, soit à l'état de pastille de KBr.

Les spectres U.V ont été établis :

-soit dans ce même Service, à l'aide du spectrographe BECKMANN DK 5

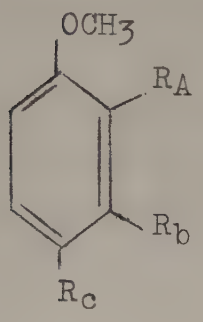
-soit par nos soins à l'aide du spectrographe BEXKMANN DB du Service de Monsieur le Professeur WURTZ (Institut de Chimie Biologique de la Faculté des Sciences). Les mesures ont toutes été faites en solution dans l'éthanol à 95º.

Nous remercions vivement Messieurs les Professeurs OURISSON Et WURTZ de nous avoir autorisé à faire ces déterminations.

Enfin, j'adresse mes remerciements à Madame D.CAGNIANT qui a bien voulu me conseiller pour l'interprétation des courbes d'absorption de ce travail.

A - ETUDE DES PRODUITS SECONDAIRES ISOLES AU COURS DE LA PREPARATION DES (METHOXY PHENYL-1')-3 PROPANOL-2 ET DES ESTERS MALONIQUES DERIVES DES BROMURES CORRESPONDANTS.

I - Généralités



XLIIa (R_a=-CH_2-CHOH-CH_3 ; R_b=R_c=H) XLIIIa R_a=-CH=CH-CH_3 ; XLIII'a R_a=-CH_2-CH=CH_2

XLIIb (R_a=R_c=H ; R_b=-CH_2-CHOH-CH_3) XLIIIb R_b=-CH=CH-CH_3

XLIIc (R_a=R_b=H ; R_c=-CH_2-CHOH-CH_3) XLIIIc R_c=-CH=CH-CH_3

Au cours de la préparation des alcools (XLIIa, b, c) nous avons isolé à la distillation, les fractions de tête en quantités très variables suivant le cas considéré.

Des produits identiques ont été isolés par déshydrohalogénation au cours de l'action de l'ester malonique sur les bromures dérivés de ces alcools (cf page 15).

Le problème était donc d'identifier la nature des produits obtenus : la déshydratation de l'alcool secondaire ou la déshydrohalogénation du bromure pouvant conduire, soit à un dérivé 1-propénique, type (XLIIIa) soit à un dérivé allylique type (XLIII'a).

La distinction entre ces deux types de dérivés se fait aisément à l'aide de la spectrographie infra-rouge. Le groupement vinylique se caractérise en effet dans plusieurs régions du spectre par les bandes suivantes (40a) :

C = C : "stretching vibrations" entre 1680 et 1620cm^{-1} généralement vers 1625cm^{-1} pour les dérivés de ce type.

C-H : " bending vibrations", deux bandes fortes dans les intervalles suivants : 995-985cm^{-1} et 915-905cm^{-1}.

Aucun des spectres de la série des dérivés du méthoxy benzène ne présente de bandes dans ces deux derniers intervalles.

Par contre, nous relevons dans nos trois spectres, une bande intense de localisation particulièrement constante à 970-965cm^{-1}, tout à fait caractéristique des dérivés trans-éthyléniques (40e).

Si l'existence des dérivés trans-éthyléniques est facile à prouver il n'en est pas de même des dérivés cis-éthyléniques, par suite de l'incertitude existant sur la localisation exacte de cette liaison par spectrographie I.R. (43d) (40f).

II - Etude dans l'infra-rouge

Notons d'abord que parmi les trois dérivés (IVa, b, c) seul le dérivé substitué en méta fournit une analyse correspondant aux pourcentages théoriques. L' étude spectrale en fournit l'explication, en donnant la composition probable des fractions considérées.

Le spectre I.R. présente, en effet, une bande à 1750cm^{-1} caractéristique du groupement C=O de l'ester malonique de départ. Ceci étant dû à la proximité des points d'ébullition de l'ester et du dérivé propénique, et à la difficulté de séparer cette dernière fraction avec un grand degré de pureté, malgré deux distillations successives sur grains de Na.

La comparaison des bandes obtenues avec les données ci-dessus (généralités) et l'absence de bandes caractéristiques du groupement vinylique nous permet de conclure à la présence des dérivés 1-propéniques supposés (XLIIIa, b, c)

Tableau I

Produits	Bandes caractéristiques de la liaison CH=CH		Substitution du noyau 1.2	Substitution du noyau 1.3	Substitution du noyau 1.4	Autres bandes caractéristiques OCH3	Autres bandes caractéristiques indét.
XLIIa	1650 (-)[x]	970(+)	775(+)	-	-	1240(+)	725(-) 775(-)
XLIIb	1678(-)	970(+)	-	705(-) 770(+)	-	1245(+)	755(.)
XLIIc	1655(-)	965(+)	-	-	840(+)	1240(+)	790(.) 758(-)

x : (-) bande faible (.) bande moyenne (+) bande forte

Les bandes de substitution du noyau benzénique correspondent aux données de la bibliographie (43a)

-une bande très intense à 755cm^{-1} confirme la disubstitution-1.2 du noyau benzénique, pour le dérivé ortho.

-deux bandes à 770 et 715cm^{-1} caractéristiques de la disubstitution-1.3, pour le dérivé méta.

-une bande très intense à 840cm^{-1}, établissant la substitution-1;4 du noyau aromatique pour le dérivé para.

De même le groupement méthoxy est caractérisé par une bande intense, dans l'intervalle 1260-1200cm^{-1} (43c) ou 1270-1230cm^{-1} (40b) selon les auteurs.

Nous la trouvons à 1240cm^{-1} pour nos dérivés ortho et para, et à 1245cm^{-1} pour le dérivé méta. Dans ce dernier cas la fréquence légèrement supérieure est conforme aux données de la bibliographie (40b)

Enfin nous notons la présence de bandes de faible ou de moyenne importance dans chacun de nos spectres, particulièrement vers les faibles fréquences. En particulier la présence d'une bande vers 755cm^{-1}, - confondue avec celle de la disubstitution dans le cas du dérivé ortho - pourrait, en toute hypothèse, être attribuée à la CH str. dans le cas éventuel des dérivés cis-éthyléniques.

III - Etude dans l'ultra-violet

L'étude dans l'ultra-violet de ces dérivés fait ressortir les points suivants :

1) Les spectres obtenus présentent une bande nette à 252mμ . Ils se caractérisent d'autre part, suivant les dérivés par un palier, une bande ou un point d'inflexion vers 293mμ .

Tableau II

Produits	λ M	log ε	λ M	log ε
XLIIa	251,5	4,11	293-299	3,60
XLIIb	252	4,10	293	3,34
XLIIc	252	4,25	(292)x	(3,31)

x Les nombres entre parenthèses indiquent les valeurs pour lesquelles nous avons un point d'inflexion.

2) Par comparaison avec le spectre du β-méthyl styrène (41a, 42), nous voyons que l'introduction du groupement méthoxy se traduit par la disparition des structures fines aux

grandes longueurs d'onde et leur remplacement par une bande large dans le même domaine, ce qui est conforme aux données de la bibliographie (41e).

IV - Conclusion

La règle de ZAYTZEFF , selon laquelle la déshydratation comme la déshydrohalogénation se feraient de l'atome de carbone porteur du groupement OH ou Br, vers l'atome de carbone le plus substitué, est donc confirmé par nos résultats.

L'étude spectrographique a montré, sans doute possible, la présence des dérivés trans-éthyléniques sans exclure la possibilité d'obtenir des dérivés cis-éthyléniques. D'autre part il s'agit là d'exemples de la transposition classique "allyl-propénylique", la double liaison se mettant en position conjuguée avec le noyau.

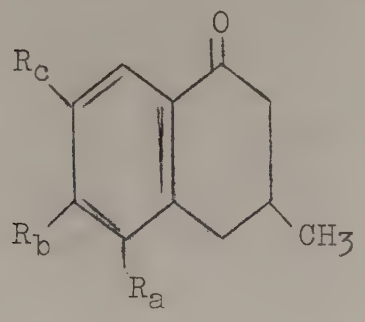
B - VERIFICATION DE LA STRUCTURE DES CETO-1 METHYL-3 TETRAHYDRO-1.2.3.4 NAPHTALENE SUBSTITUEES

I - Etude dans l'infra-rouge

La spectrographie infra-rouge nous a permis de vérifier la pureté des produits obtenus et de confirmer la position de cyclisation des acides de départ.

La cyclisation des acides γ-(méthoxy-4 phényl-1)

β-méthyl butyrique (XLVIIc) et δ-(méthoxy-2 phényl-1) β-méthyl butyrique (XLVIIa) ne peut conduire aux cétones (XXIIIc et a) que de façon univoque. Ce qui nous est confirmé par l'étude de la région 900-650cm^{-1} particulièrement utile pour l'identification de la substitution du noyau aromatique.



XXIIIa $R_a = OCH_3$
$R_b = R_c = H$

XXIIIb $R_a = R_c = H$
$R_b = OCH_3$

XXIIIc $R_a = R_b = H$
$R_c = OCH_3$

Tableau III

Produits	liaison C=O	CH_2 en α du C=O	OCH_3	Substitution du noyau		Autres bandes caractéristiques
				1.2.3	1.2.4	
XXIIIa	1710(+)	1428(.)	1235(+)	794(+) 728(.)	-	748(.)
XXIIIb	1695(+)	1420(.)	1250(+)	-	878(.) 820(+)	845(.)760(.) 730(-)
XXIIIc	1680(+)	1435(.)	1225(+)	-	883(.) 828(.)	894(.)

Le spectre de la cétone (XXIIIa) présente dans cette région (900-650cm^{-1}) une bande forte à 794cm^{-1} ainsi qu'une bande de moyenne intensité à 728cm^{-1} caractéristiques de la tri-substitution-1. 2.3 du noyau aromatique. Notons, toutefois, la valeur anormale de la première de ces bandes, nettement en dehors de l'intervalle prévu 780-760cm^{-1} (43a). Toutefois selon L.J BELLAMY (41g), l'intervalle

pour trois hydrogènes adjacents libres du noyau aromatique serait compris entre 810 et 750cm^{-1}. Enfin nous constatons la présence d'une bande à 748cm^{-1} non identifiée.

Le spectre de la cétone (XXIIIb) présente les bandes à 878 et 820cm^{-1} caractéristiques de la tri-substitution-1.2.4 du noyau benzénique, et indépendemment de celles-ci deux bandes de moyenne intensité à 845 et 760cm^{-1} et une de faible intensité à 730cm^{-1}.

Nous retrouvons dans le spectre de la cétone (XXIIIc) les bandes à 883 et 828cm^{-1} nous confirmant la tri-substitution-1.2.4 du noyau aromatique, ainsi qu'une bande à 894cm^{-1} non identifiée.

Ces trois tétralones présentent pour la groupement carbonyle une bande très intense entre 1710 et 1680cm^{-1} correspondant à l'intervalle prévu pour les cétones non conjuguées.

Nous trouvons systématiquement, une bande dans l'intervalle 1435-1405cm^{-1} que nous attribuons au groupement CH_2 en du C=O (43b) .

Enfin le groupement OCH_3 est comme précédemment (page 39) caractérisé par une bande intense dans l'intervalle 1260-1200cm^{-1}.

II - Etude dans l'ultra-violet

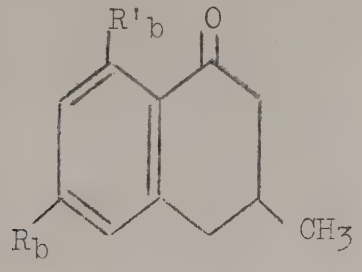
Les spectres sont, en ce qui concerne les cétones (XXIIIa et c) conformes aux données bibliographiques concernant la tétralone-1 (41b).

Dans ces deux cas l'introduction des groupements OCH_3 et CH_3 n'entraîne qu'un léger effet bathochrome, surtout sensible pour la bande aux grandes longueurs d'onde, ce qui est toujours le cas(41e).

Tableau IV

Produits	λ M	log ε
tétralone-1	248	4,1
	292-295	3,28
XXIIIa	256	3,88
	315	3,35
XXIIIb	224	4,13
	275	4,22
XXIIIc	252	3,9
	320	3,49

Par contre, le spectre de la cétone (XXIIIb) est, comparé au précédent, tout à fait anormal pour une tétralone. Notons que la cyclisation de l'acide γ -(méthoxy-3 phényl-1) β -méthyl butyrique peut se faire de deux façons, en donnant soit la cétone (XXIIIb), soit la céto-1 méthyl-3 méthoxy-8 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (XXIII'b)



XXIIIb $R_b=OCH_3$ $R'_b=H$

XXIII'b $R_b=H$ $R'_b=OCH_3$

L'étude infra-rouge vérifie sans conteste la présence de (XXIIIb). Mais les deux bandes respectivement forte et faible à 760 et 730cm^{-1} seraient en faveur, également, de (XXIII'b). (Ceci malgré six recristallisations successives dont les trois dernières n'ont pas modifié le point de fusion, et l'identité

des spectres U.V. et I.R. des 4º et 6º recristallisation).

Nous voyons mal cependant comment le mélange des deux formes de cyclisation conduirait à un spectre U.V. tel que celui obtenu.

C - ETUDE DES PRODUITS OBTENUS PAR ACTION OXYDANTE DE L'ANHYDRIDE SELENIEUX SUR LES CETO-1 METHYL-3 TETRAHYDRO-1.2.3.4 NAPHTALENES SUBSTITUES

I - Généralités

Selon WEYGAND et SCHRÖDER (26) - voir partie théorique - l'action de SeO_2 sur les céto-1 méthyl-3 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène substitués (XXIIIa, b, c) doit conduire aux diones -1.4 correspondantes (XXIVa, b, c). Cette théorie prévoit l'obtention des produits intermédiaires suivants : méthyl-3 dicéto-1.2 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalènes substitués (LXVIIIa, b, c), dihydroxy-1.2 méthyl-3 naphtalènes substitués (LXIXa, b, c) et méthyl-3 naphtalènedione-1.2 substituées (XXIV'a, b, c), dont les structures sont rassemblées dans le tableau IX.

Rappelons que parmi celles-ci, seule (XXIV') a été effectivement isolée par les auteurs cités qui ont, pour en expliquer la formation, émis l'hypothèse de la structure intermédiaire (LXIX) formée à partir de (LXVIII) par énolisation.

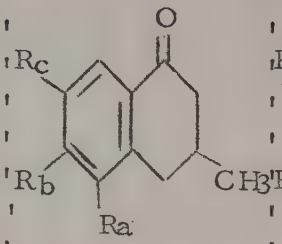
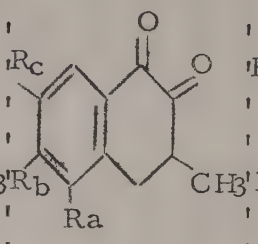
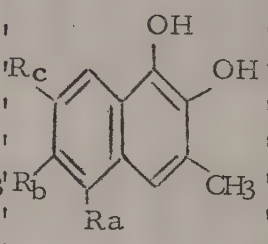
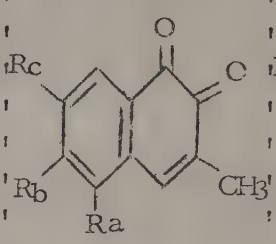
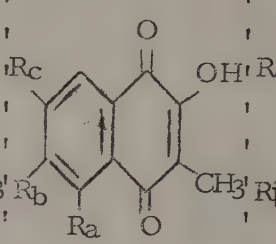
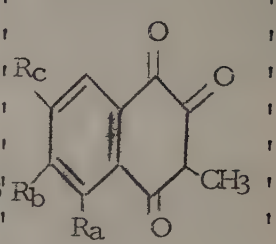
Un autre processus pourrait être envisagé (cf partie théorique) à partir de la dione-1.2 (LXVIII), qui par oxydation ultérieure conduirait à la dione-1.4 attendue (XXIV), en passant par la forme intermédiaire (LXXI).

L'existence de la dione (XXIV') ne pourrait alors s'expliquer que par déshydrogénation de la structure intermédiaire (LXVIII).

Le problème est donc d'identifier, à l'aide des résultats analytiques et spectrographiques, quel est le stade de la réaction auquel nous nous sommes arrêté.

Il est certain d'après ces dernières données que nous avons obtenu deux types bien distincts de diones nettement différenciées par leur couleur et leur comportement en milieu alca-

Tableau IX

						
$R_a=OCH_3$ $R_b=R_c=H$	XXIIIa	LXVIIIa	LXIXa	XXIV'a	XXIVa	LXXIa
$R_b=OCH_3$ $R_a=R_c=H$	XXIIIb	LXVIIIb	LXIXb	XXIV'b	XXIVb	LXXIb
$R_c=OCH_3$ $R_a=R_b=H$	XXIIIc	LXVIIIc	LXIXc	XXIV'c	XXIVc	LXXIc

lin. Les unes, jaune ou jaune orangé devenant rouge en milieu alcalin, l'autre rouge vif ne présentant aucune modification de coloration. Rappelons que les paraquinones sont généralement jaunes et les orthoquinones rouges (46).

Il est bon de rappeler pour l'interprétation spectrographique dans l'I.R. quelques données bibliographiques relatives à la localisation du groupement carbonyle dans les quinones.

Dans les spectres de certaines benzoquinones (47, 48) et naphtoquinones (49, 50), deux bandes auraient été signalées dans la région C=O str.. Il a été admis primitivement dans le cas des naphtoquinones (49) que ce phénomène était dû à une substitution dissymétrique provoquant la formation de deux systèmes carbonylés non équivalents. Par la suite, on a admis (50) une explication plus plausible, à savoir que la bande de longueur d'onde la plus élévée était dûe à une C=C str. vibration. Dans le cas des benzoquinones, une étude plus récente montre que le dédoublement de la bande ne peut pas être dû seulement à la présence de deux systèmes conjugués différents, puisqu'aucune corrélation entre la symétrie des quinones et le dédoublement n'a pu être trouvée (51). D'un autre côté, les mêmes auteurs admettent également comme improbable l'attribution de cette bande à une vibration C=C. L'origine de ce dédoublement demeure inexpliquée.

Il est à noter que la présence de ces deux bandes est totalement différente du problème étudié en particulier par FLETT dans le cas des hydroxy-anthraquinones (54). L'introduction d'un groupement OH en ortho du groupement C=O entraîne alors le déplacement de la bande, de sorte que le dérivé se caractérise par deux bandes, l'une dûe au C=O libre, l'autre au C=O engagé dans la liaison hydrogène. Mais dans ce cas le groupement hydroxylé lié n'est pas décelable dans le spectre I.R.

Cette question du dédoublement des bandes que nous ob-

Tableau X

Produits	liaison OH	liaison C=O	OCH_3	Substitution du noyau 1.2.3	Substitution du noyau 1.2.4	Autres bandes caractéristiques
(XXIV'a)	-	1660(+)	1260(+)	775(+)718(.)	-	833(.)
(XXIVb)	3400(+)	1660(+)	1253(+)	-	880(.)800(.)	893(.)850(.)765(.) 750(.)690(.)
(XXIVc)	3356(+)	1660(+)	1232(+)	-	878(+)806(.)	865(+)770(.)748(.)

servons dans certains cas rend l'interprétation de nos spectres I.R. particulièrement délicate, d'autant que parfois l'une des deux bandes observées coïncide avec la bande du groupement carbonyle relevée dans la cétone de départ.

II - Action de SeO_2 sur le céto-1 méthyl-3 méthoxy-6 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (XXIIIb)

Etude dans l'infra-rouge

Le produit cristallisé obtenu est jaune, et le résultat analytique correspond à la structure normalement attendue (XXIVb).

Le spectre I.R. montre de façon indiscutable la présence d'un groupement hydroxyle : bande intense et étroite à $3400cm^{-1}$; les structures (LXVIIIb), (XXIV'b) et (LXXIb) sont donc exclues.

Nous avons à $1660cm^{-1}$ une bande unique et très intense dans le domaine du groupement C=O (ce qui élimine de ce fait la structure (LXIXb). Cette valeur - distincte de celle de la cétone (XXIIIb) de départ : $1695cm^{-1}$ - est conforme aux données de la bibliographie (40h)(43e), aussi bien pour une dione-1.2 que pour une dione-1.4. Aucune autre bande n'est relevée dans ce spectre entre 1700 et 1600 cm^{-1}.

Nous noterons l'intensité remarquable de la bande à $1600cm^{-1}$ attribuée au groupement C=C du noyau aromatique, du même ordre que celle du groupement C=O. Une remarque analogue a déjà été faite par JOSIEN (52) et HADZI (53) qui signalent une bande d'intensité presque égale à celle du groupement C=O à $1600cm^{-1}$. Pour les uns, il s'agirait d'un effet de conjugaison, pour les autres cette bande assignée au squelette carboné aurait une intensité renforcée par suite d'une résonance mécanique avec la vibration C=O.

Toutefois l'intervalle 900-650cm^{-1} de substitution du noyau aromatique nous donne des résultats tout à fait inattendus. Dans la cétone de départ (XXIIIb), la structure-1.2.4 trisubstituée était nettement établie : bandes à 878 et 820 cm^{-1}. Par contre dans le spectre (№2, planche 5) de la quinone correspondante, nous relevons un grand nombre de bandes (Tableau X).

Seules celles à 880 et 800 sont dans le domaine prévu pour la trisubstitution-1.2.4 (43a). Les bandes à 850 et 765cm^{-1} se trouvaient dans la cétone (XXIIIb), mais l'apparition de la bande à 750cm^{-1} est tout à fait inexpliquée. Elle semblerait indiquer une ortho disubstitution, mais la présence du groupement OCH_3 est prouvée par la bande 1253cm^{-1} (page 39) et l'analyse centésimale.

Dans la cétone (XXIIIb) les bandes à 760 et 730cm^{-1} pouvaient suggérer la présence d'une structure-1.2.3, mais dans la quinone correspondante, nous ne retrouvons qu'une seule bande à 765cm^{-1} .

Tableau XI

	Produits	λ M	log ε
Milieu neutre	XXIV'a	256	4,08
		380	2,96
		475	3,28
	XXIVb	268	4,18
		296	4,06
		330	3,56
		405	2,92
	XXIVc	258-263	4,38
		293	4,04
		340	3,66
		405	2,86
Milieu alcalin	XXIVb	240	3,90
		293	4,18
		340	3,68
		495	3,16
	XXIVc	240	4,08
		272	4,42
		295	3,94
		345	3,70
		500	2,92

Etude dans l'ultra-violet

Comparé au spectre de la naphtoquinone-1.4 (41h) ou de son dérivé 2-méthylé (42i), le spectre U.V. (N°2, planche 2) obtenu pour la quinone (XXIVb) présente les analogies et différences suivantes (Tableau XI)

Nous retrouvons à (258, 263) et 340mμ , les bandes respectivement situées à (246, 268) et 330mμ dans les spectres

des quinones de comparaison.

Notre spectre présente en plus, deux bandes à 296 et 405 mμ. Cette dernière est déplacée à 495mμ en solution alcaline, (Nº1, planche 2) déplacement accompagné d'un virage de la solution alcoolique de notre dérivé, du jaune au rose franc. Cette bande à 405mμ est donc manifestement dûe au groupement OH.

Enfin nous notons la suppression totale de la bande à 262-264mμ en milieu alcalin.

Conclusion Ces résultats analytiques et spectrographiques semblent être en faveur de la structure attendue (XXIVb). La seule réserve faite étant celle de l'anomalie présentée par le spectre I.R.

III - Action de SeO_2 sur le céto-1 méthyl-3 méthoxy-7 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (XXIIIc)

Etude dans l'infra-rouge

Le produit obtenu est jaune et son résultat analytique correspond à une structure (XXIVc).

Tout ce qui a été dit pour les spectres I.R. et U.V. de la quinone précédente (XXIVb) demeure valable pour la dione (XXIVc).

Le spectre présente (Nº3, planche 5) :

-A 3356cm^{-1} une bande intense dûe au groupement OH

-A 1660cm^{-1} une seule bande forte dûe au C=O

-A 1600cm^{-1} une bande d'intensité égale à la précédente, attribuée au noyau aromatique.

-A 1232cm^{-1} la bande représentative du groupement OCH_3

Dans l'intervalle 900-650cm^{-1} nous notons encore un grand nombre de bandes (Tableau X) analogues à celles de la dione (XXIVb). Seule la bande à 850cm^{-1} - déjà absente dans la cétone

de départ - a disparu.

Etude dans l'ultra-violet

Le spectre U.V. (Nº4, planche 2) est pratiquement identique (Tableau XI) à celui de la dione (XXIVb). La seule différence étant qu'en milieu alcalin (Nº3, planche 2), la bande à 258-263mμ n'est pas supprimée mais déplacée à 270-272mμ .

Conclusion

Notre conclusion sera la même que pour la dione (XXIVb) (page 53) avec les mêmes réserves en ce qui concerne l'attribution de la structure (XXIVc) à la quinone obtenue.

IV - Action de SeO_2 sur le céto-1 méthyl-3 méthoxy-5 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (XXIIIa)

Etude dans l'infra-rouge

Le produit obtenu est rouge et le résultat analytique correspond mal à la structure (XXIVa), mais par contre bien à la structure (XXIV'a).

Le spectre I.R. (Nº1, planche 5) montre effectivement l'absence certaine de groupement OH ce qui exclue les structures (XXIVa) (LXIXa).

Entre 1720 et 1600cm^{-1}, nous trouvons trois bandes à 1710, 1660 et 1630cm^{-1}.

La présence du groupement OCH_3 est prouvée par une bande intense à 1260cm^{-1}.

Dans l'intervalle 900-650cm^{-1} nous avons, et ceci de façon exclusive, les bandes de la trisubstitution-1.2.3 du noyau aromatique : 775 et 748cm^{-1}. Dans ce domaine, nous ne relevons qu'une seule autre bande d'intensité moyenne à 833cm^{-1}.

L'absence du groupement OH et la présence d'une bande à 833cm^{-1} dans le domaine des C-H bend. vibrations de la liaison

éthylénique trisubstituée (40i) et de la bande à 1630cm^{-1} dans celui de C=C str. éthylénique nous permet d'attribuer la structure (XXIV'a) au produit obtenu, ce qui est en accord avec le résultat analytique

Il reste donc deux bandes caractéristiques pour le groupement carbonyle : 1710 et 1660 cm^{-1}.

La cétone (XXIIIa) ayant précisément la bande du C=O à 1710cm^{-1}, on pourrait évidemment dans une première hypothèse attribuer la présence de la bande de même fréquence relevée dans le spectre de la quinone à une trace de cette cétone. Ceci nous paraît difficilement acceptable, étant donné le résultat analytique et le fait que la cétone de départ étant liquide, peut difficilement souiller la quinone, isolée après cinq recristallisations (F = 184º). D'ailleurs le spectre U.V. de cette quinone ne présente aucune trace de la tétralone de départ.

Une autre hypothèse qui nous paraît plus acceptable serait la suivante : la bande à 1710cm^{-1} correspond à la valeur normale d'un groupement carbonyle conjugué au noyau aromatique (cas des tétralones) et celle à 1660cm^{-1} correspond à ce que l'on trouve généralement pour un C=O conjugué à une double liaison éthylénique. Dans cette orthoquinone, la présence de la double liaison éthylénique introduirait une dissymétrie entre les 2 groupements carbonyles.

Toutefois, nous devons remarquer que dans la 1-2 naphtoquinone non substituée, une seule bande a été signalée à 1665cm^{-1}.

Etude dans l'ultra-violet

Le spectre U.V. (Nº3, planche 3) très différent des deux précédents ne présente aucune modification quand on passe du milieu neutre au milieu alcalin, ce qui confirme l'absence du groupement OH et, par suite, la structure proposée.

Conclusion

La réaction d'oxydation se serait, dans ce cas, arrêtée au stade intermédiaire de formation de (XXIV'a).

CHAPITRE DEUXIEME

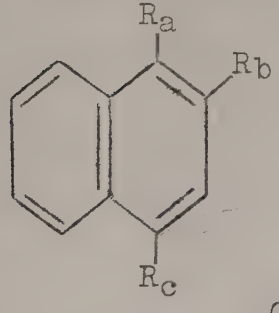
SYNTHESE DES BENZOPHTIOCOLS ET DE LEURS DERIVES

P A R T I E T H E O R I Q U E

Les considérations générales que nous avons développées dans le chapitre I sur l'oxydation au moyen de la réaction de RILEY et sur la méthode de synthèse des méthyl-3 tétralone-1 substituées, sont applicables dans le domaine que nous avons étudié dans ce chapitre. Nous ne nous étendrons donc pas sur ces questions et décrirons seulement les principaux résultats obtenus.

Préparation des matières premières

Nous avons employé la méthode synthèse par l'oxyde de propylène. Ainsi, à partir des bromo-1 et 2 naphtalènes, du bromo-1 méthoxy-4 naphtalène (XLIX) et du bromo-5 acénaphtène (L) nous avons obtenu les alcools suivants : β-(naphtyl-1) propanol (LIa), β-(naphtyl-2) propanol (LIb), β-(méthoxy-4 naphtyl-1) propanol (LII) et β-(acénaphtyl-5) propanol (LIII).



XLVIIIa R_a=Br R_b=R_c=H LIa R_a=$CH_2CHOHCH_3$ R_b=R_c=H

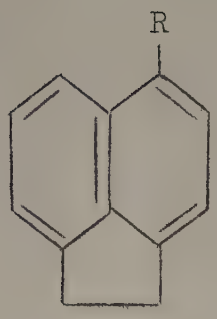
XLVIIIb R_a=R_c=H R_b=Br LIb R_a=R_c=H R_b=$CH_2CHOHCH_3$

XLIX R_a=Br R_b=H R_c=OCH_3 LII R_a=$CH_2CHOHCH_3$ R_b=H R_c=OCH_3

LVIIa R_a=$CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2COOH$ R_b=R_c=H LIVa R_a=$CH_2CHBrCH_3$ R_b=R_c=H

LVIIb R_a=R_c=H R_b=$CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2COOH$ LIVb R_a=R_c=H R_b=$CH_2CHBrCH_3$

LIII R_a=$CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2COOH$ R_b=H R_c=OCH_3 LV R_a=$CH_2CHBrCH_3$ R_b=H R_c=OCH_3



L R=Br

LIII R=CH_2-CHOH-CH_3

LVI R=CH_2-CHBr-CH_3

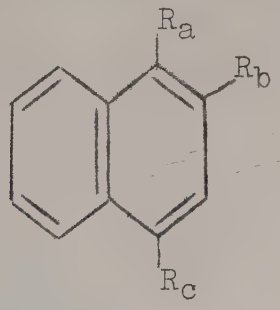
LIX R=CH_2-CH(CH_3)-CH_2COOH

Parmi ces alcools, seul (LIa) avait déjà été obtenu par MONITZER et P. PILLON (34) par une méthode plus complexe.

A partir de ces alcools, nous avons préparé les bromures correspondants, par action de PBr_3, en solution chloroformique : soit les bromures de β-(naphtyl-1) propyle (LIVa), de β-(naphtyl-2) propyle (LIVb), de β-(méthoxy-4 naphtyl-1) propyle (LV) et de β-(acénaphtyl-5) propyle (LVI).

La condensation de ces bromures avec le malonate d'éthyle sodé en solution alcoolique, nous donne les malonates substitués correspondants, qui après saponification et décarboxylation nous ont conduit aux acides substitués attendus : γ-(naphtyl-1) β-méthyl butyrique (LVIIa), γ-(naphtyl-2) β-méthyl butyrique (LVIIb), γ-(méthoxy-4 naphtyl-1) β-méthyl butyrique (LVIII) et γ-(acénaphtyl-5) β-méthyl butyrique (LIX). Parmi ces acides, un seul a été décrit à ce jour dans la bibliographie, préparé par une méthode plus complexe.

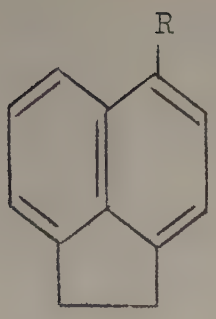
Notons ici que dans les mêmes conditions expérimentales nous isolons, aussi bien dans la synthèse à l'oxyde de propylène que dans la synthèse malonique, les aryl-1 propène-1 suivants :



LXa R_a=CH=CH-CH_3 R_b=R_c=H

LXb R_a=R_c=H R_b=CH= CH-CH_3

LXI R_a=CH=CH-CH_3 R_b=H R_c=OCH_3

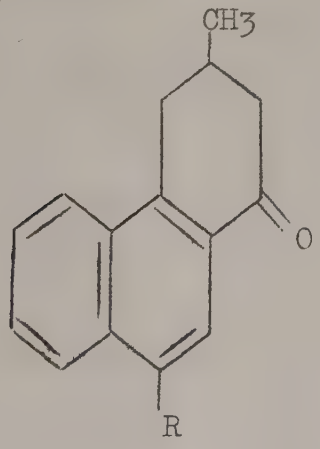


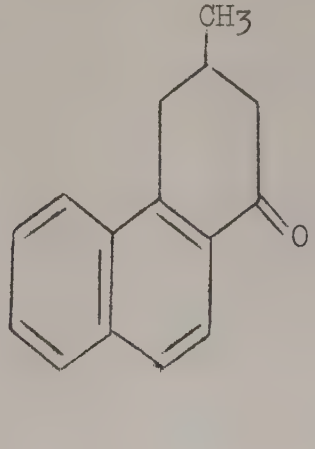
LXII R=CH=CH-CH_3

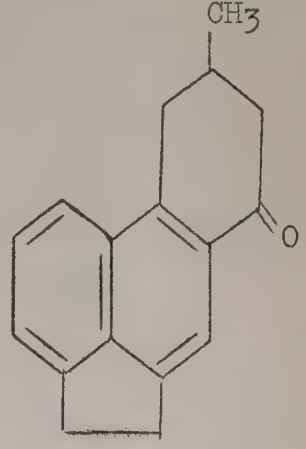
soit les (naphtyl-1')-1 propène-1 (LXa), (naphtyl-2')-1 propène-1 (LXb), (méthoxy-4' naphtyl-1')-1 propène-1 (LXI) et (acénaphtyl-5')-1 propène-1(LXII). Parmi ceux-ci seul (LXa) est décrit dans la bibliographie (XXXIV), obtenu par une autre méthode.

L'obtention de ces produits secondaires diminue considérablement le rendement en acides butyriques substitués, point de départ pour la préparation des cétones tri ou tétracycliques. En effet, ce rendement ne dépasse pas, dans les cas les plus favorables, 10 % à partir du bromure de départ. Les mêmes considérations théoriques s'appliquant ici, nous ne les développerons pas.

Les chlorures des acides (LVIIa et b), (LVIII) et (LIX), ont été cyclisés au moyen de la réaction de FRIEDEL-CRAFTS intramoléculaire, en solution dans le benzène et en présence de $SnCl_4$ comme catalyseur. Les cétones cycliques suivantes ont été obtenues avec des rendements assez médiocres.(voir partie espérimentale).







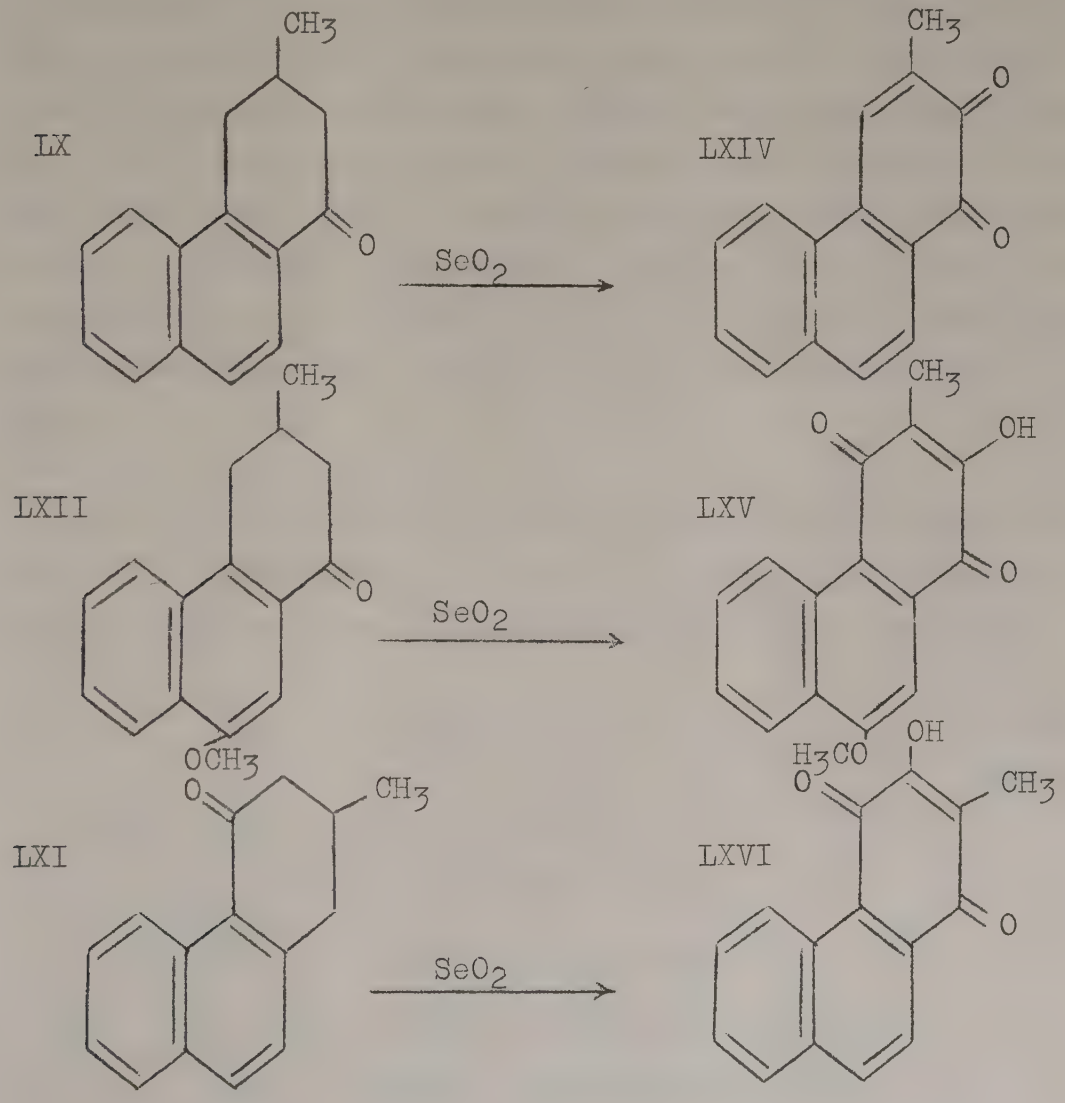
LX R=H LXI LXIII

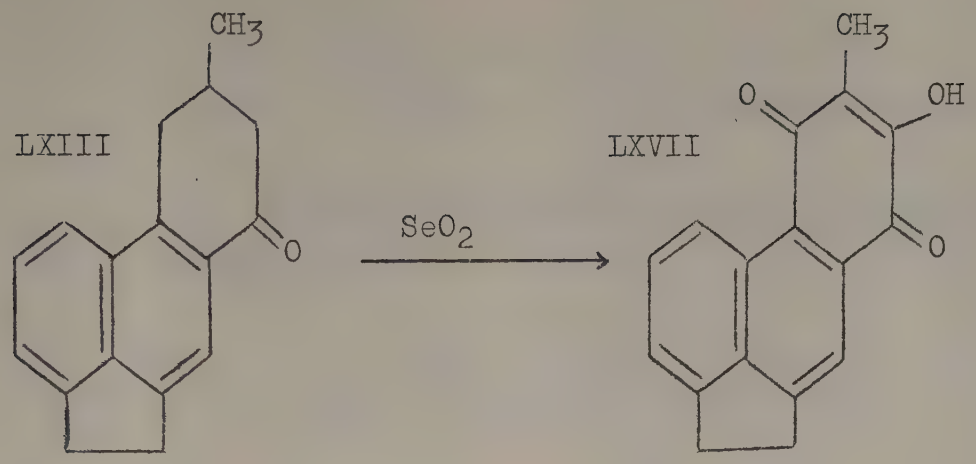
LXII R=OCH_3

soit les céto-1 méthyl-3 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrènes(LX) déjà décrites dans la bibliographie (35), méthyl-2 céto-4 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (LXI), céto-1 méthyl-3 méthoxy-9 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (LXII) et céto-1 méthyl-3 acé-8.9 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (LXIII).

Ces cétones ont été condensées avec la p.nitrosodiméthylaniline, sans donner d'azométhines cristallisées. De ce fait, nous avons abandonné la méthode de PFEIFFET et HESSE et utilisé la technique de RILEY à l'anhydride sélénieux.

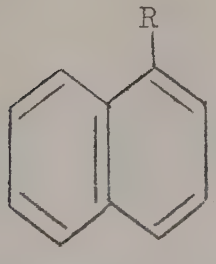
Comme dans la série naphtalénique, nous n'avons obtenu dans tous les cas, qu'un seul produit, parmi les deux corps dont nous avons établis théoriquement la préparation possible.





Le tableau précédent nous indique qu'à partir de (LX), on obtient la méthyl-3 phénanthènedione-1.2 (LXIV), rouge, insoluble dans la soude. Avec (LXII) nous avons le benzophtiocol substitué et attendu : hydroxy-2 méthyl-3 méthoxy-9 phénanthènedione -1.4 (LXV) de couleur marron, soluble dans la soude. La cétone (LXI) nous conduit à la méthyl-2 hydroxy-3 phénanthrènedione-1.4 (LXVI), de couleur jaune orange, soluble dans la soude. Enfin nous obtenons, à partir de (LXIII), l'hydroxy-2 méthyl-3 acé-8.9 phénanthrènedione-1.4 (LXVII), de couleur marron, soluble dans la soude.

Une variante a été utilisée pour la préparation de l'acide γ -(naphtyl-1) β -méthyl butyrique, suivant la méthode indiquée dans la partie théorique, chapitre I (page 13)



LXXII R=CH_2Cl LXXIII R=$CH_2-C(COOC_2H_5)_2$

LXXIV R=$CH_2-CH-COOH$

LXXV R=$CH_2-CH-COCl$

LXXVI R=$CH_2-CH-COCHN_2$

LXXVII R=$CH_2-CH-CH_2-COOC_2H_5$

LVIIa R =$CH_2-CH-CH_2-COOH$

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

I - SYNTHESE DE L'HYDROXY-2 METHYL-3 PHENANTHRENEDIONE-1.4

A) A partir de l'α -bromo-naphtalène (XLVIIIa)

Ce dérivé a été obtenu en ajoutant le brome goutte à goutte sur le naphtalène recouvert d'eau, à froid, en agitant à l'aide d'un vibreur magnétique. L'addition terminée, on porte au bain-marie à 40º pendant une demi-heure. La couche inférieure est décantée, lavée à l'eau, à la soude à 5 %, séchée sur sulfate de sodium et distillée.

A partir de 500g de naphtalène nous avons obtenu :

-120g de naphtalène

-575g de dérivé monobromé, soit un rendement de 71 %
E_{18}= 152º, liquide de couleur jaune clair, limpide
n_D^{20}= 1,6580 d_4^{20}= 1,4878 Br % calculé 38,58 trouvé 38,53

-110g de dérivé dibromé E_{18}=192º Br % calculé 55,88 trouvé 54,20, cristallisant en aiguilles incolores F(alcool aqueux) = 67º.

Bromure d' α -naphtyl magnésium

Dans les conditions nous ayant permis d'obtenir le bromure de méthoxy-2 phényl magnésium (page 21), nous obtenons le dérivé magnésien de l' α bromo-naphtalène.

(Naphtyl-1')-3 propanol-2 (LIa)

Rappelons que l'étude de ce dérivé nous a permis de

mettre au point la méthode que nous avons utilisée pour l'obtention de tous nos β-aryl propanols (page 18).

Dans les conditions optima décrites page 19, nous obtenons, à partir de 207g d'α-bromo naphtalène (XLVIIIa) dans 400ml d'éther sulfurique anhydre, 90g d'oxyde de propylène dans 150ml d'éther anhydre et 250ml de C_6H_6 :

-20g de (naphtyl-1')-1 propène-1 (LXa) E_{20} = 173°

-100g de (naphtyl-1')-3 propanol-2 (LIa) E_{20} = 187°

soit un rendement de 53 %.

Le dérivé propénique est un liquide huileux jaune brun clair n_D^{20} = 1,6150 d_4^{20} = 1,158 (RM calculée 55,03 trouvée 55,10). L'étude spectrale confirme (page 88) l'obtention du dérivé trans-éthylénique.

Analyse $C_{13}H_{12}$ (168,23 C % calculé 92,81 trouvé 91,33 H % calculé 7,19 trouvé 7,01.

Le (naphtyl-1)-3 propanol-2 est un liquide jaune brun foncé n_D^{20} = 1,6071 d_4^{20} = 1,080 (RM calculée 57,02 trouvée 59,23).

Caractérisation de l'alcool obtenu $C_{13}H_{14}O$ (186,24)

α-naphtyluréthanne poudre incolore F(alcool aqueux)= 136°

Analyse $C_{24}H_{21}O_2N$ (355,42) N % calculé 3,94 trouvé 4,01

Phényluréthanne poudre incolore F(alcool aqueux) = 98°

Analyse $C_{20}H_{17}O_2N$ (303,34) N % calculé 4,62 trouvé 4,60

p-nitro benzoate poudre jaune clair F(alcool aqueux) = 174°

Analyse $C_{20}H_{17}C_4N$ (335,34) N % calculé 4,18 trouvé 4,21

Dinitro-3.5 benzoate poudre jaune F(alcool aqueux) = 101°

Analyse $C_{20}H_{16}O_6N_2$ (380,34) N % calculé 7,37 trouvé 7,51.

(naphtyl-1')-3 bromo-2 propane (LIVa)

Il est obtenu en chauffant à petite flamme le (naphtyl-1')-3 propanol-2 auquel on a ajouté de l'acide bromhydrique en excès. Décanter après refroidissement les deux couches et reprendre les eaux au CCl_4. Laver à l'eau, au carbonate acide de sodium, à nouveau à l'eau. Deux distillations successives conduisent à un liquide incolore E_3= 145-148º.

A partir de 80g d'alcool, 85g de bromure ont été obtenus et 30g de résines, soit un rendement de 76 %. np^{20} = 1,6220 d_4^{20} = 1,3160.

Analyse $C_{13}H_{13}Br$ (249,15) Br % calculé 32,13 trouvé 32,36.

β-(naphtyl-1) propyl malonate d'éthyle

On a tout d'abord cherché à l'obtenir dans le zylène, en pulvérisant 1g de Na dans 50ml de xylène sec. On lui ajoute 10g de malonate d'éthyle et après cessation de dégagement d'hydrogène et obtention d'un liquide homogène limpide, 30ml de xylène sec. Ajoutez ensuite 10g de bromure (XVIa) goutte à goutte en chauffant. On porte au reflux deux heures après cette addition et on traite de la manière habituelle.

On obtient de cette façon 3g de malonate et une fraction de tête contenant 6g de bromure n'ayant pas réagi. Le rendement a été de 13 % en malonate. E_3 ≈ 185º, liquide huileux brun clair.

Une nouvelle opération est effectuée en laissant réagir, au reflux, 18 heures après addition du bromure. On obtient à partir de la même quantité de bromure, la même quantité d'ester malonique. Il s'ensuivrait donc, d'après ces essais que la synthèse malonique n'est pas possible sur ce type de bromure contenant un brome secondaire avec un rendement intéressant dans le xylène.

Nous avons alors chercher à obtenir le malonate en utilisant l'alcool absolu selon la méthode décrite page 23.

A partir de 35g de bromure, 3,7g de Na, 31g de malonate et 48g d'alcool nous avons obtenu 10g. de malonate soit un rendement de 21 % et 10g de produit résultant de la débromhydratation, soit le propène, déjà obtenu par déshydratation de l'alcool correspondant.

De nombreux essais effectués dans l'alcool absolu ne nous ont pas permis d'élever ce rendement de 21 %.

On obtient finalement, après de nombreuses expériences et en reprenant les fractions de bromures réobtenues à chaque essai, 40g de malonate $n_D^{20} = 1,5425$ $d_4^{20} = 1,0970$

Acide β-(naphtyl-1) propyl malonique

La saponification a été effectuée dans l'alcool à 95º par la soude. On dissout celle-ci dans un minimum d'eau et on l'ajoute au malonate dissous dans l'alcool, en vase ouvert, en chauffant au bain-marie modérément. Après deux heures, l'alcool s'est totalement évaporé, on ajoute de l'eau pour dissoudre la masse blanchâtre formée. La suite des opérations déjà décrites (page 24) nous fournit un solide fondant en se décarboxylant à 152-154º.

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{16}H_{16}O_4$ calculé 272 trouvé 278.

Une seconde opération a été conduite en présence de KOH, de la manière déjà décrite (page 24).

Acide γ-(naphtyl-1) β-méthyl butyrique (LVIIa)

La décarboxylation du di-acide obtenu dans le premier essai suivi de distillation conduit à un liquide huileux, jaune brun $E_{15} = 220$ avec un rendement de 10 % par rapport au malonate.

Par contre, la décarboxylation du di-acide obtenu lors de la saponification par la potasse conduit au monoacide avec un rendement de 66 % par rapport au malonate.

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{15}H_{16}O_2$ (227,62) trouvé 228.

Céto-1 méthyl-3 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (LX)

Cette cétone phénanthrénique avait déjà été préparée par W.E BACHMANN et G.D CORTES (35). Nous avons utilisé la même méthode de cyclisation sans séparation du chlorure d'acide instable.

A une solution de 3g d'acide (LVIIa) dans 20ml de C_6H_6, on ajoute 3,3g de PCl_5 et on laisse reposer une heure à température ambiante avec un tube à chlorure de calcium. Après refroidissement du ballon contenant la solution de chlorure dans la glace jusqu'à début de cristallisation du benzène, on ajoute 3ml de chlorure stannique et on laisse réagir un quart d'heure en agitant. On décompose sur glace + HCl. Il est nécessaire de chauffer au bain-marie pour provoquer la décomposition très peu exothermique. La couche organique traitée conduit à la cétone.

Finalement, à partir de 8,5g de l'acide, nous obtenons 6g de cétone (LX) soit un rendement de 77 %.

Analyse $C_{15}H_{14}O$ (210,26) F(alcool aqueux) = 103-104º
C % calculé 85,68 trouvé 85,56 H % calculé 6,71 trouvé 6,71
O % calculé 7,61 trouvé 7,49

Dinitro-2-4 phénylhydrazone $C_{21}H_{18}O_4N_4$ (390,39) poudre orangée

Analyse N % calculé 14,35 trouvé 14,20

Semi-carbazone $C_{16}H_{17}ON_3$ (267,32) F = 318º

Analyse N % calculé 15,72 trouvé 15,80

Action de SeO_2 sur la cétone (LX) : obtention de la méthyl-3 phénanthrènedione-1.2 (LXIV)

Par oxydation à l'aide de l'anhydride sélénieux selon le mode opératoire déjà décrit (page 26), nous obtenons à partir de 2g de cétone (LX) et 2,88g de SeO_2, 0,8g de phénanthrènedione substituée (LXIV). Cirstaux rouge grenat F (C_6H_6) = 203° soit un rendement de 36 %.

La solution de quelques cristaux de ce produit, dissous dans l'alcool éthylique vire au jaune en milieu alcalin.

Analyse C % calculé 75,62 H % calculé 4,23 O % calculé 20,15
C % trouvé 78,44 H % trouvé 4,37 O % trouvé 14,01

Ces résultats analytiques ne sont compatibles ni avec une hydroxy-p.quinone substituée, ni avec l'o.quinone de structure également possible.

L'échantillon soumis à l'analyse étant le résultat de six recristallisations successives, nous pensons que le manque de pureté du produit est dû au sélénium partiellement soluble dans le benzène à chaud.

Cependant, la coloration rouge du produit jointe à l'absence manifeste de groupement OH sont en faveur de l'obtention d'une ortho-quinone, résultat confirmé par l'étude spectrale.

Le sel d'oxonium (page 26) est marron.

B) A partir du chlorométhyl-1 naphtalène (LXXII)

Ce dérivé a été obtenu par la méthode de DARZENS et LEVY (39) faisant arriver l'acide chlorhydrique naissant dans un mélange de naphtalène et d'aldéhyde formique, dissous dans l'acide acétique, contenu dans une fiole à verre très épais. L'addition terminée, on porte la fiole, fermée très hermétiquement, au bain-marie à 70-80º pendant 20 heures. Le liquide forme alors deux couches transparantes brunes. Verser le tout dans l'eau. Reprendre au benzène, au carbonate acide de sodium et à l'eau. Sécher sur sulfate de sodium et distiller le solvant.

A partir de 50g d'HCl dans un mélange de 128g de naphtalène et 33g d'aldéhyde formique, dissous dans 400g de CH_3COOH, on a obtenu :

-37g de naphtalène
-101g de dérivé chlorométhylé (LXXII), soit un rendement de 57 % E_7 = 133º
-4g de produit cristallisé E_7 = 167-190º
-50g de résines.

Le dérivé chlorométhylé est un liquide incolore $n_D^{18,8º}$ = 1,6400 $d_4^{17,5º}$ = 1,195

Analyse $C_{11}H_9Cl$ (176,64) Cl % calculé 20,07 trouvé 19,95

Le produit cristallisé F(éther de pétrole) = 126º serait le bis-chlorométhyl naphtalène.

Analyse $C_{12}H_{10}Cl_2$ Cl % calculé 31,52 trouvé 29,32

Condensation avec le monométhyl malonate d'éthyle. Diester éthylique du (naphtyl-1')-2 éthanne dioïque-1.1 (LXXIII)

Introduire dans un ballon, du xylène sec et du sodium

bien décapé. Chauffer à reflux. Après refroidissement, boucher la ballon et agiter pour obtenir une dispersion fine de sodium. Ajouter alors le méthyl malonate d'éthyle goutte à goutte. En chauffant, l'hydrogène se dégage. On obtient une masse constituée de gouttelettes blanchâtres. Ajouter 100ml de xylène et chauffer 1 heure au reflux. Le dérivé chlorométhylé est ensuite additionné goutte à goutte en chauffant. Le mélange est porté au reflux 2 heures. Refroidir avant d'ajouter de l'eau et de l'acide acétique. La couche supérieure est décantée et traitée.

A partir de 300ml de xylène sec, 17g de Na, 130g de méthyl malonate d'éthyle et 101g de dérivé chlorométhylé, nous obtenons 125g d'un liquide jaune clair visqueux d'odeur fruitée, soit un rendement de 78 % E_2= 175º n_D^{20} = 1,5470 d_4^{20} = 1,116
$C_{19}H_{22}O_4$ (314,37)

Acide (naphtyl-1')-2 éthanne dioïque-1.1

Le diester précédent est saponifié par la soude dans l'alcool éthylique, soit 33g de soude pour 125g de malonate. On obtient une masse de couleur brun clair, non purifiée.

Acide β-(naphtyl-1) α-méthyl propionique (LXXIV)

Le diacide est décarboxylé selon la méthode classique On distille un liquide jaune clair très visqueux. E_2 = 182º soit 62g avec un rendement de 73 %.

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{14}H_{14}O_2$ (214,25)
trouvé 213,5 poudre incolore F(éther de pétrole) = 87º.

Chlorure de cet acide (LXXV)

L'acide précédent, soit 32g est dissous dans l'éther sulfurique anhydre. Du chlorure de thionyle en excès, soit 20g, lui est ajouté. La solution est portée au reflux pendant 5 heures

et l'éther distillé.

Amide $C_{14}H_{15}O_2N$ (213,27) paillettes incolores F(éther de pétrole) = 127º5 N % calculé 6,57 trouvé 6,55.

Réaction de Arndt-Eistert à partir de l'acide β-(naphtyl-1) α-méthyl propionique.

Nous avons utilisé la méthode indiquée dans "Newer Methods of preparative organic chemistry", pour la préparation de la solution éthérée du diazométhane (55).

β-(naphtyl-1) α-méthyl propionyl diazométhane (LXXVI)

Ajouter goutte à goutte, dans la proportion d'une molécule de chlorure d'acide pour trois molécules de diazométhane, le chlorure précédent dans la solution éthérée refroidie à 5º de diazométhane en agitant. Laisser réagir 12 heures après addition, puis distiller l'éther sous vide à 20º.

δ-(naphtyl-1) β-méthyl butanoate d'éthyle (LXXVII)

De l'oxyde d'argent fraîchement préparé est ajouté par petites portions en agitant, à un mélange de la diazocétone obtenue précédemment et de 150ml d'alcool absolu, mélange chauffé au bain-marie à 60º. Le dégagement d'azote terminé, refluer 2 heures, puis ajouter du noir animal. Faire bouillir 10 minutes et filtrer. Distiller l'alcool.

On obtient à partir de 32g d'acide, 28g d'ester (LXXVII) E_2 = 188-190º n_D^{20} = 1,5675 d_4^{20} = 1,073

Acide δ-(naphtyl-1) β-méthyl butyrique (LVIIa)

La saponification est conduite par la potasse de la

manière déjà décrite (page 24). On obtient 24g d'un liquide huileux jaune clair, soit un rendement de 70 % par rapport à l'acide inférieur.

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{15}H_{16}O_2$ (227,62) trouvé 227.

F(éther de pétrole) = 91-92º

$F_{mélangé}$ avec l'acide inférieur = 64º

$F_{mélangé}$ avec l'acide déjà obtenu (page 65) = 92º

La suite des opérations : chlorure d'acide et cyclisation déjà décrite (page 66) nous conduit au céto-1 méthyl-3 tétrahydro-1. 2.3.4 phénanthrène.

II - HYDROXY-2 METHYL-3 METHOXY-9 PHENANTHRENEDIONE-1.4

Méthoxy-1 naphtalène

On prépare d'abord le sel sodé de l'α-naphtol en agitant à froid l'α-naphtol avec de la soude à 20 %. On ajoute ensuite, goutte à goutte, au sel de sodium formé, du sulfate de diméthyle, en agitant le mélange à l'aide d'un vibreur magnétique. Le mélange est chauffé 2 heures après addition. On lui ajoute alors 20g de soude et 50 g de sulfate de diméthyle. La solution est à nouveau chauffée pendant une heure et demie, puis refroidie, décantée et traitée à l'ether, lavée à la soude et à l'eau.

A partir de 288g d'α-naphtol, 85g de soude à 20 %, 126g de sulfate de diméthyle, on obtient 257g d'α-méthoxy naphtalène, liquide incolore — E_{15} = 141° avec un rendement de 81 %.

Bromo-4 méthoxy-1 naphtalène (XLIX)

L'éther obtenu ci-dessus, soit 85g est mélangé à 200ml d'acide acétique et chauffé à 80° au bain-marie. On lui ajoute 90g de brome mélangé à 50ml d'acide acétique pendant 2 heures. Après avoir été chauffé encore pendant une heure, le mélange est versé dans l'eau et traité. On obtient 105g de dérivé halogéné avec un rendement de 90 %.

n_D^{20} = 1,6531 d_4^{20} = 1,4960 (RM calculée 55,67 trouvée 56,88)

β-(méthoxy-4 naphtyl-1) propanol (LII)

Le dérivé magnésien est tout d'abord obtenu de la manière classique à partir de 40g de bromure (XLIX), et 5g de magnésium. Après addition de 15g d'oxyde de propylène selon le mode opératoire décrit (page 19), et décomposition du liquide jaune sirupeux obtenu :

-10g de méthoxy naphtalène
-10g de (méthoxy-4' naphtyl-1')-1 propène-1 (LXI)
E_2 = 170º
-19,5g de propanol substitué (LII) E_5 = 188º soit un rendement de 53 %.
-15g de résines indistillables.

Le dérivé propénique obtenu est un liquide jaune clair instable n_D^{20} = 1,6205 d_4^{20} = 1,115.

Analyse $C_{14}H_{14}O$ (182,25) C % calculé 84,81 trouvé 84,39 H % calculé 7,12 trouvé 7,14 O % calculé 8,07 trouvé 8,12.

L'étude spectrale confirme l'analyse en nous montrant la présence certaine de dérivé trans-éthylénique (page 88).

Le propanol substitué (LII) est un liquide visqueux n_D^{20} = 1,610 d_4^{20} = 1,210 (RM calculée 63,28 trouvée 62,79).

Cet alcool cristallise au bout de quelques jours. $C_{14}H_{16}O_2$ (216,27) F(éther de pétrole) = 62-64º poudre incolore.

Dinitro-3.5 benzoate poudre jaune F(alcool absolu + C_6H_6)=172º

Analyse $C_{21}H_{18}O_7N_2$ (410,37) N % calculé 6,83 trouvé 6,70.

p.nitro benzoate poudre jaune F(alcool absolu + C_6H_6) = 112º

Analyse $C_{21}H_{19}O_5N$ (365,37) N % calculé 3,83 trouvé 3,75.

Phényl uréthanne poudre incolore F(alcool aqueux) = 105º

Analyse $C_{21}H_{19}O_3N$ (333,37) N % calculé 4,20 trouvé 4,18

(Méthoxy-4' naphtyl-1')-3 bromo-2 propane (LV)

La présence du groupement OCH_3 exige que nous prenions PBr_3 comme réactif. La méthode adoptée est celle décrite page 22.

A partir de 60g de propanol substitué, dans 60ml de CCl_3H et 30g de PBr_3 dans 50ml de CCl_3H, on obtient 42g de bromure (LV) soit un rendement de 55 %. C'est un liquide jaune clair $E_3 = 185º$ $n_D^{20} = 1,6162$ $d_4^{20} = 1,2520$, cristallisant dans l'éther de pétrole $F = 51º$.

Analyse $C_{14}H_{15}OBr$ (279,17) Br % calculé 28,63 trouvé 28,40.

β-(méthoxy-4 naphtyl-1) propyl malonate d'éthyle

Il est obtenu de la manière habituelle dans l'alcool absolu en laissant refluer le mélange 24 heures au bain-marie.

A partir de 25g de bromure, 18g de malonate d'éthyle et 3g de Na dans 35g d'alcool, on obtient 12g de diester soit un rendement de 37 %. C'est un liquide jaune huileux épais $E_3 = 205-215º$ $n_D^{22} = 1,5530$

On obtient un sous-produit qui possède les caractéristiques du (méthoxy-4' naphtyl-1')-1 propène-1 (LXI) obtenu à la déshydratation.

Plusieurs opérations ont été effectuées. A partir de 92g de bromure (LV) on obtient :

-25g de tête distillant sans palier
-37g de dérivé propénique (LXI)
-22g de diester malonique
-20g de résines indistillables.

Acide β-(méthoxy-4 naphtyl-1) propyl malonique

Par action de la potasse sur le diester précédent, on obtient 18,6g de diacide recristallisé dans l'alcool aqueux $F = 155º$.

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{17}H_{18}O_5$ (302,31) trouvé 299,5.

Acide γ -(méthoxy-4 naphtyl-1) β -méthyl butyrique (LVIII)

La décarboxylation du diacide précédent conduit à 14g d'acide E_3 = 225-230º soit un rendement de 92º. C'est une huile jaune clair cristallisant dans l'alcool absolu F = 95,5º poudre beige.

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{16}H_{18}O_3$ (258,30) trouvé 257.

Chlorure de l'acide

Il a été obtenu de la manière décrite, par $SOCl_2$. Instable, il n'a pas été séparé.

Céto-1 méthyl-3 méthoxy-9 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (LXII)

Conduite selon la méthode utilisée pour les autres méthyl phénanthrénones (35) la cyclisation par $SnCl_4$ conduit à 4,4g de cétone (LXII) soit un rendement de 40 % par rapport à l'acide (LVIII) E_3 = 205º, ce produit est recristallisé dans l'alcool aqueux F = 110º

Analyse $C_{16}H_{16}O_2$ (240,29) C % calculé 79,97 trouvé 79,08 H % calculé 6,71 trouvé 6,71 O % calculé 13,32 trouvé 13,64

Dinitro-2.4 phénylhydrazone poudre orange F(alcool + C_6H_6)=280º

Analyse $C_{22}H_{20}O_5N_4$ (420,41) N % calculé 13,33 trouvé 13,20

Semi-carbazone paillettes incolores F(alcool aqueux) = 328º

Analyse $C_{17}H_{19}O_2N_3$ (297,35) N % calculé 14,13 trouvé 14,01.

Action de SeO_2 sur la cétone (LXII) : obtention de l'hydroxy-2 méthyl-3 méthoxy-9 phénanthrènedione-1.4 (LXV)

Dans les mêmes conditions que précédemment (page 26 et 67) et dans les mêmes proportions de réactifs on obtient 0,5g d'une poudre marron $F(C_6H_6)$ = 145-150°.

Nous avons observé que contrairement aux autres cétones l'oxydation par SeO_2 au lieu de donner une coloration rouge sombre à la solution alcoolique lui communique une coloration noire.

Analyse C % calculé 71,63 H % calculé 4,51 O % calculé 23,86
C % trouvé 70,19 H % trouvé 4,66 O % trouvé 18,47

résultat qui ne peut nous donner qu'une indication quand au produit obtenu. L'analyse spectrale nous fait admettre que nous sommes en présence d'une hydroxy p.quinone substituée. Le sel d'oxonium est marron.

III - SYNTHESE DE LA METHYL-2 HYDROXY-3 PHENANTHRENEDIONE-1.4

Préparation du β-bromo naphtalène (XLVIIIb)

Ce bromure a été obtenu par la méthode de Sandmeyer, en pasaant par le bromhydrate de la β-naphtylamine préparée en chauffant à feu très doux la β-naphtylamine pulvérisée mélangée à l'acide bromhydrique en excès, pendant 3 heures. On agite pour éviter la formation de grumeaux et on ajoute de l'eau à intervalles réguliers jusqu'à obtention d'un volume d'un litre de mélange.

Le bromhydrate formé est diazoté par le nitrite de sodium. Ce nitrite en solution dans un minimum d'eau est ajouté goutte à goutte dans le ballon contenant le bromhydrate, en présence d'acide bromhydrique dilué en excès, refroidi à 0º préalablement, en agitant énergiquement. La température doit rester voisine de 0º durant toute l'opération, qui doit être arrêtée dès apparition de vapeurs nitreuses.

On obtient alors une masse hétérogène que l'on essore. Le précipité, colorant brun rouge, est lavé à l'eau plusieurs fois, de façon à dissoudre le sel de diazonium qu'il contient.

Ce sel de diazonium en solution doit être utilisé immédiatement. La décomposition avec dégagement d'N_2 se produisant rapidement, dès la température de 5º.

On ajoute donc rapidement, soit toutes les 5 minutes, par portions de 50ml la solution du sel de diazonium dans un ballon contenat le bromure cuivreux préparé préalablement selon la méthode décrite (76).

Le β-bromo-naphtalène est séparé par entraînement à la vapeur. L'addition du sel de diazonium a nécessité 8 heures. La distillation est poursuivie encore pendant 9 heures.

Notons qu'il se forme en plus du β -bromo naphtalène, du β -naphtol. Le colorant rouge brun résultant de la condensation d'une molécule de sel de diazonium soit avec une molécule de β -naphtol, soit avec une molécule de β -naphtylamine et serait le 2-1' azoamino (ou hydroxy)-2' naphtalène.

Nous essorons la solution obtenue contenant la quasi totalité du β -bromo naphtalène à l'état de précipité brun rosé. Le filtrat est traité à l'éther et le précipité ci-dessus dissous dans le même solvant. Un lavage à la soude à 5 % sépare le β -naphtol.

A partir de 200g de β -naphtylamine, 400g de HBr, 110g de $NaNO_2$, nous obtenons après distillation 170g d'un solide incolore E_{I5}= 142º F = 59º. Le rendement est de 60 % par rapport à la β -naphtylamine de départ.

(Naphtyl-2')-3 propanol-2 (LIb)

Il a été obtenu suivant les meilleures conditions d'obtention du (naphtyl-1')-3 propanol-2 (page 19).

A partir d'une molécule de β -bromo naphtalène, soit 207g dans 400ml d'éther anhydre, 27g de tournures de magnésium, 87g d'oxyde de propylène dans 300ml d'éther sulfurique anhydre, on obtient :

-47g de naphtalène
-8g de fraction intermédiaire E_{I5} = 110-174º
-64g de propanol substitué (LIb) soit un rendement de 35 %.
-27g d'un produit cristallisé E_2 = 225º
-30g de résines indistillables.

On isole dans la fraction intermédiaire un produit cristallisé. Paillettes incolores F(alcool aqueux) = 45º. Ce

produit serait le (naphtyl-2')-1 propène-1 (LXb). Nous l'avons comparé au produit secondaire de l'obtention du β-(naphtyl-2) propyl malonate d'éthyle.

Le (naphtyl-2')-3 propanol-2 se présente comme un liquide jaune clair visqueux $n_D^{20} = 1,6180$ $C_{13}H_{14}O$ (186,24)

Le produit cristallisé se révèle être le dinaphtyl-2.2 cristallisant dans le benzène. F = 182,5º paillettes incolores.

Analyse $C_{13}H_{12}$ (168,23) C % calculé 94,45 trouvé 94,27 H % calculé 5,55 trouvé 5,63.

Caractérisation de l'alcool

p-nitro benzoate poudre jaune F(alcool + benzène) = 170º

Analyse $C_{20}H_{17}O_4N$ (335,34) N % calculé 4,18 trouvé 4,09.

Phényluréthanne paillettes incolores F(alcool aqueux) = 98º

Analyse $C_{20}H_{17}O_2N$ (303,34) N % calculé 4,59 trouvé 4,40.

(Naphtyl-2')-3 bromo-2 propane (LIVb)

Deux procédés ont été essayés :

1º- par action de HBr sur le propanol substitué (LIb) A partir de 50g d'alcool, on obtient 34g de bromure $E_2 = 160º$ soit un rendement de 50 %. Le reste étant constitué par des résines indistillables.

2º- par action de PBr_3 de la manière déjà décrite (page 22). Le rendement est alors de 74 %.

C'est un liquide jaune clair $n_D^{20} = 1,6202$

d_4^{20} = 1,3180 (RM calculée 64,74 trouvée 65,20).

Analyse $C_{13}H_{13}Br$ (249,15) Br % calculé 32,13 trouvé 32,20.

β-(naphtyl-2) propyl malonate d'éthyle

Le diester malonique est obtenu dans l'alcool absolu comme indiqué pour le dérivé en position α du naphtalène.

Pour 32g de bromure, il faut 23g de malonate d'éthyle, 3g de Na et 45ml d'alcool absolu. L'addition du bromure effectuée, on laisse réagir 22 heures au reflux. On obtient :

-26g de fraction de tête E_{16} = 115º
-18g de produit cristallisé E_1 = 130-135º
-11g de bromure (LIVb) E_3= 170º
-14g de diester E_3 = 212º
-3g de résines indistillables.

Le produit cristallisé : paillettes incolores F(alcool aqueux) = 45º est identique à celui obtenu lors de la préparation du (naphtyl-2')-3 propanol-2. Il s'agit du dérivé propénique (naphtyl-2')-1 propène-1.

Analyse $C_{13}H_{13}$ (168,21) C % calculé 92,81 trouvé 92,42 H % calculé 7,19 trouvé 7,33.

Comme pour les dérivés propéniques étudiés précédemment, l'étude spectrale confirme l'obtention du dérivé trans-éthylénique, sans exclure absolument l'obtention du dérivé cis.

Le diester malonique est un liquide brun jaune huileux n_D^{20} = 1,5495

Le bromure (LIVb) récupéré est mis une nouvelle fois en réaction. On a finalement 17g de malonate que l'on saponifie.

Acide β -(naphtyl-2) propyl malonique

Il est obtenu par la méthode précédemment décrite F(alcool + C_6H_6) = 143º. L'acide fond en se décarboxylant.

Acide γ -(naphtyl-2) β -méthyl butyrique (LVIIb)

Par décarboxylation du diacide précédent on obtient 3,5g d'acide E_1= 215º, soit un rendement de 30 % par rapport au malonate. Cet acide est recristallisé dans l'éther de pétrole F = 70º.

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{15}H_{16}O_2$ (227,62) trouvé 225.

Une deuxième synthèse nous a conduit à partir de 11g de diester à 4,5g d'acide, soit un rendement de 58 %.

Méthyl-2 céto-4 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (LXI)

On a utilisé la méthode de cyclisation conduisant à la céto-1 méthyl-3 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (page 66).

Nous obtenons, avec un rendement de 41% le produit cherché cristallisant dans le benzène + éther de pétrole en une poudre incolore F = 79º, soit la température de fusion précédemment trouvée par HOWORTH (56).

Analyse $C_{15}H_{14}O$ (210,26) C % calculé 85,68 trouvé 85,25 H % calculé 6,71 trouvé 6,97 O % calculé 7,61 trouvé 7,78

Dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{21}H_{18}O_4N_4$ (390,39) F(C_6H_6) = 243º N % calculé 14,35 trouvé 14,27.

Action de SeO_2 sur la cétone (LXI) : obtention de la méthyl-2 hydroxy-3 phénanthrènedione-1.4 (LXVI)

On obtient dans les conditions déjà décrites (page 26), à partir de 2g de cétone et 2,88g de SeO_2, 0,9g de fines aiguilles orange, soit un rendement de 40 %. $F(C_6H_6)$ = 199-200°.

La solution jaune de quelques cristaux dans l'alcool vire au rose en milieu alcalin, ce qui confirme la présence du groupement hydroxyle.

Analyse C % calculé 75,62 H % calculé 4,23 O % calculé 20,15
C % trouvé 77,40 H % trouvé 4,57 O % trouvé 18,16

La présence du groupement OH, la coloration et l'analyse spectrale sont en faveur de l'obtention de l'hydroxy p.quinone substituée, malgré l'insuffisance du résultat analytique centésimal. Celui-ci ne pouvant s'expliquer que par la présence de sélénium inséparable, malgré plusieurs recristallisations.

IV - HYDROXY-2 METHYL-3 ACE-8.9 PHENANTHRENEDIONE-1.4

Bromo-5 acénaphtène (L)

Ce corps avait déjà été préparé par MILLER et BACHMANN (57) dans l'éther sulfurique avec un rendement de 40 %.

Nous avons opéré de façon différente. A 160g d'acénaphtène dissous dans 250ml de CCl_4, nous ajoutons, en agitant le mélange, à température ambiante, 160g de brome, pendant 2 heures. La réactivité est faible. Après addition suivie d'agitation pendant 3 heures le liquide laiteux obtenu est porté au bain-marie à 50º pendant 1h.½.

La solution ramenée à température ambiante est versée dans l'eau, lavée à la soude et à l'eau. Le liquide jaune clair ainsi obtenu est séché. La distillation du solvant conduit à un liquide brun noir cristallisant.

On opère immédiatement deux distillations. La rapidité de l'opération étant dûe au caractère très hygroscopique du liquide. La première distillation a pour but d'opérer une première sélection. E_{15} = 158-210º. Le produit restant dans le ballon, très instable et indistillable se décompose à température relativement basse sous pression.

Une seconde distillation conduit à

-57g d'acénaphtène E_1 = 148-150º F(alcool aqueux)=93º aiguilles incolores

-82g de bromo-5 acénaphtène (L) E_3 = 170-175º soit un rendement de 56 % par rapport à l'acénaphtène ayant réagi F(éther de pétrole) = 53º

β-(acénaphtyl-5) propanol (LIII)

Nous avons, pour l'obtention du dérivé magnésien

utilisé une méthode différente de celle précédemment employée, celle-ci ne conduisant pas à une attaque efficace du magnésium.

Dans un premier temps, nous avons formé le dérivé magnésien du bromure d'éthyle, qui entraîne la formation du bromure d'acénaphtyl magnésium.

Il nous faut donc deux molécules de magnésium pour une molécule de bromure d'éthyle et une molécule de bromo acénaphtène, soit pour 180g de bromo-5 acénaphtène, 84g de bromure d'éthyle et 38g de magnésium.

Au dérivé magnésien du bromure d'éthyle obtenu de façon classique, on ajoute, dés la fin rapide de l'obtention de ce dernier bromure, le bromo-5 acénaphtène, en chauffant le mélange au bain-marie. L'addition effectuée, après reflux pendant 12 heures, laisser revenir à température ambiante et ajouter l'oxyde de propylène soit 105g dans 200ml déther sulfurique anhydre. On laisse reposer la solution pendant 5 heures, on porte au reflux pendant 2 heures, refroidit et ajoute 15g d'oxyde de propylène dans 30ml d'éther anhydre. Après avoir, à nouveau, porté le mélange au reflux pendant 1 heure et demie, la suite classique des opérations conduit à :

-50g d'acénaphtène

-80g de β-(acénaphtyl-5)- propanol, liquide huileux brun clair cristallisant en une poudre incolore F(éther de pétrole) = 8[illegible] $C_{15}H_{16}O$ (212,28).

p.nitro benzoate $C_{22}H_{19}O_4N$ (331,38) poudre jaune F(alcool aqueux) = 107º N % calculé 3,88 trouvé 3,70

Phényl uréthanne $C_{22}H_{21}O_2N$ (331,40) poudre incolore F(alcool aqueux) = 161º N % calculé 4,23 trouvé 4,1[illegible].

Notons que nous n'avons décelé aucune trace de dérivé propénique de déshydratation du propanol.

(Acénaphtyl-5')-3 bromo-2 propane (LVI)

La bromuration est conduite dans le benzène en présence de PBr_3. On ajoute 52g de PBr_3 dissous dans 100ml de C_6H_6, goutte à goutte sur 110g de propanol substitué, dissous dans C_6H_6 à froid, pendant une heure. On laisse ensuite reposer la solution pendant 2 heures et chauffe à 50-60º pendant 3 heures. On obtient 95g de liquide jaune instable n_D^{20} = 1,6434 d_4^{20}= 1,139 Br % calculé 29,99 trouvé 30,05 $C_{15}H_{15}Br$ (275,18)

β-(acénaphtyl-5) propyl malonate d'éthyle

Conduite de la manière ordinaire à partir de 95g de bromure (LVI), 8g de Na dans 112g d'alcool absolu et 55g de malonate d'éthyle, la synthèse malonique conduit à :

-60g d'un liquide brun clair très instable $E_{1,5}$ = 153º n_D^{20}= 1,6546 — d_4^{20} = 1,221. L'analyse pour l'(acénaphtyl-5')-1 propène-1 n'a pas donné les résultats escomptés. Cependant l'analyse spectrale confirme l'obtention du dérivé trans-éthylénique mélangé au diester malonique, ce qui explique les résultats analytiques.

-15g de diester malonique $E_{1,5}$ = 220º, soit un rendement de 12 %. C'est un liquide brun jaune très visqueux n_D^{20} = 1,5639 $C_{22}H_{20}O_4$ (354,43)

L'acide malonique correspondant

Il a été obtenu facilement à partir de 15g de diester et 4,5g de KOH. Le solide brun obtenu, cristallise en une poudre incolore F(alcool aqueux) = 175º.

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{18}H_{18}O_4$ (298,32) trouvé 297,5

Acide γ-(acénaphtyl-5) β-méthyl butyrique (LIX)

La décarboxylation du diacide précédent conduit à 9,2g d'acide, soit un rendement de 89 % par rapport au malonate E_3 = 218-220º.

Poids moléculaire par acidimétrie $C_{17}H_{18}O_2$ (254,31) trouvé 255,20.

Paillettes incolores F(alcool aqueux) = 138-139º

Céto-1 méthyl-3 tétrahydro-1.2.3.4 acé-8.9 phénanthrène (LXIII)

La cyclisation est conduite sur 3g d'acide de la manière déjà décrite (75), 3,5g de PCl_5 et 3ml de $SnCl_4$. On obtient 1g de cétone $E_{1,5}$ = 200º soit un rendement de 36 %. Le traitement des eaux de lavage n'a donné aucune quantité appréciable d'acide.

Analyse $C_{17}H_{16}O$ (236,20) C % calculé 86,40 trouvé 86,17 H % calculé 6,83 trouvé 6,77 O % calculé 6,77 trouvé 6,97

Dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{23}H_{20}O_4N_4$ (416,42), poudre rouge F(C_6H_6) = 306º N % calculé 13,46 trouvé 13,38

Action de SeO_2 sur (LXIII) : obtention de l'hydroxy-2 méthyl-3 acé-8.9 phénanthrènedione-1.4 (LXVII)

Dans les conditions déjà décrites (page 26), on obtient à partir de 1,76g de cétone, 0,3g de fines aiguilles marron clair, soit un rendement de 15 % F(C_6H_6) = 215º.
La solution marron de quelques cristaux dans l'alcool vire au violet en milieu alcalin, confirmant ainsi la présence du groupement hydroxyle.

Analyse C % calculé 77,26 H % calculé 4,58 O % calculé 18,16
C % trouvé 76,61 H % trouvé 4,51 O % trouvé 18,50

Ces résultats analytiques sont confirmés par l'analyse spectrale.

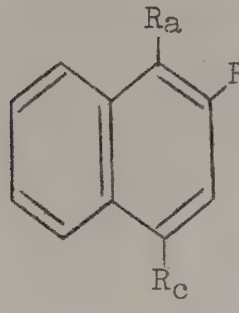
Le sel d'oxonium est jaune vert.

E T U D E S P E C T R O G R A P H I Q U E

A - ETUDE DES PRODUITS SECONDAIRES ISOLES AU COURS DE LA PREPARATION DES ARYL-3 PROPANOL-2 ET DES ESTERS MALONIQUES DERIVES DES BROMURES CORRESPONDANTS.

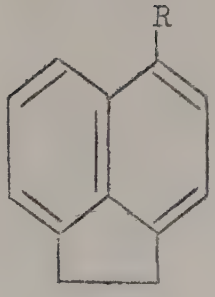
I - Généralités

Tout ce que nous avons exposé (page 37) reste valable pour les dérivés propéniques de la série naphtalénique et pour celui de l'acénaphtène.



LIa R_a=CH2-CHOH-CH_3 LXa R_a=CH=CH-CH_3
R_b=R_c=H

LIb R_a=R_c=H LXb R_b=CH=CH-CH_3
R_b=CH_2-CHOH-CH_3



LII R_a=CH_2=CHOH-CH_3 LXI R_a=CH=CH-CH_3
R_c=OCH_3 R_b=H

LVI R =CH_2-CHBr-CH_3 LXII R=CH=CH-CH_3

Notons que, seul parmi nos dérivés, celui de l'acénaphtène n'a été obtenu que par déshydrohalogénation au cours de la synthèse malonique.

Nous n'avons constaté, comme pour les dérivés du méthoxy benzène aucune bande caractéristique du dérivé allylique.

II - Etude dans l'infra-rouge

Dans le tableau V, nous avons relevé les bandes caractéristiques de la liaison CH=CH, ainsi que les bandes de substitution du noyau.

Nous trouvons pour nos quatre composés, deux bandes représentatives de la liaison C=C stretching dans l'intervalle 1665-1662cm^{-1} et à 965cm^{-1}.

Le composé (LXa) présente les bandes de substitution attendues et les caractéristiques d'un composé trans-éthylénique.

Nous avons noté pour le composé (LXb) la présence d'une bande à 1640cm^{-1}. Ce déplacement d'environ 20cm^{-1} avec la bande à 1662 cm^{-1} est généralement constaté entre une liaison trans et une liaison cis-éthylénique(40c). Cette constatation jointe au dédoublement des bandes de substitution 1.2.4 du noyau, nous suggèrent l'hypothèse d'un mélange de structures trans-éthylénique- seule certaine - et cis-éthylénique. Cette hypothèse serait confirmée par le spectre de résonance magnétique nucléaire vérifiant la présence de deux dérivés possédant le groupement CH_3 et l'absence de groupement CH_2.

Le spectre du dérivé (LXI) montre la présence de trace de β -(méthoxy-4 naphtyl-1) propyl malonate d'éthyle, malgré la redistillation sur grains de Na. De même que dans celui du dérivé (LXb) nous observons une bande à 1645cm^{-1}. L'intervalle 830-805cm^{-1} des bandes de substitution du noyau est nettement inférieur à ce que l'on constate généralement pour ces substitutions (43a). Certains auteurs les placent cependant dans l'intervalle 860-800cm^{-1} (40g).

Le spectre I.R. - bandes à 1665 et 970cm^{-1} - et les

Tableau V

Produits	Bandes caractéristiques de la liaison CH=CH	Substitution du noyau				Autres bandes caractéristiques
		1.2	1.2.4	1.2.3	1.2.3.4	
LXa	1664(-) 965(+)	776(+)	-	785(+) 745(.)	-	-
LX_b	1662(-) 1640(-) 965(+)	740(+)	800(+)825(.) 860(.)885(.)	-	-	765(-)
LXI	1665(-) 1645(-) 965(.)	772(+)	-	-	830(.) 805(.)	720(.)
LXII	1665 970(+)	-	-	772(+)	839(+)	

bandes de substitution (40g) confirment la structure trans-éthylénique du dérivé ((LXII).

III - Etude dans l'ultra-violet

Cette étude nous a permis de vérifier l'obtention du (naphtyl-1')-1 propène-1 (LXa). Le spectre obtenu étant identique à celui de la bibliographie (41c).

Le spectre du (naphtyl-2')-1 propène-1 (LXb) (N°1, planche 1) correspond à ce que l'on peut attendre pour un tel dérivé par compraraison avec celui de l'isopropényl-2 naphtalène (41d)

Celui du (méthoxy-4' naphtyl-1')-1 propène-1 (LXI) correspond à celui du dérivé (LXa).

Tableau VI

Produits	λ M	log ε
LXa	293	3,89
LXI	310	3,94
LXII	300	4,08

De même le spectre de 1'(acénaphtyl-5')-1 propène-1 (LXII) correspond-il à celui du dérivé (LXa).

IV - Conclusion

Notre conclusion sera la même que pour les dérivés propénique du méthoxy-benzène (page 41). Les produits de déshydratation ou de déshydrohalogénation obtenus sont conformes à la règle de ZAYTZEFF.

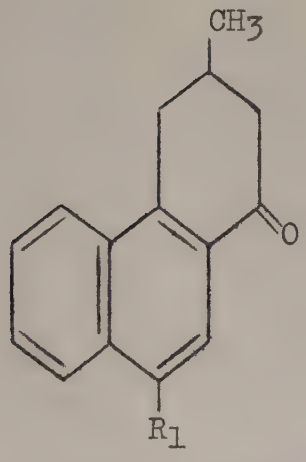
B - VERIFICATION DE LA STRUCTURE DES :

-Céto-1 méthyl-3 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrènes substitué ou non.
-Céto-4 méthyl-2 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène
-Céto-1 méthyl-3 acé-8.9 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène.

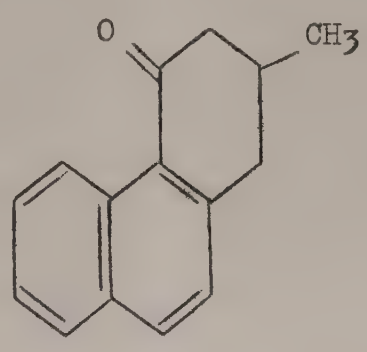
I - Etude dans l'infra-rouge

Dans chacun de nos spectres la bande à 1600cm^{-1}, caractéristique du noyau aromatique se traduit par l'apparition d'un triplet. La deuxième bande vers 1500cm^{-1} étant généralement de plus faible intensité. Cette observation est conforme aux données bibliographiques (44).

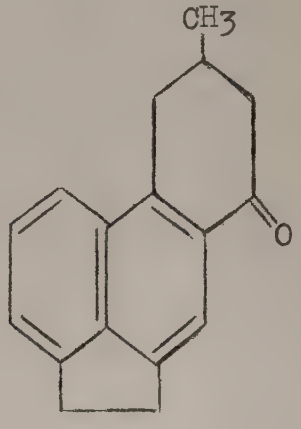
Les spectres étudiés sont ceux des cétones ci-dessous :



LX R_1=H LXII R_1=OCH$_3$



LXI



LXIII

La cyclisation des acides conduisant aux cétones (LX) (LXII) et (LXIII) ne peut se faire que de façon univoque. L'acide conduisant à la cétone (LXI) est susceptible de se cycliser en système anthracénique.

Les bandes caractéristiques obtenues sont rassemblées dans le tableau VII.

Tableau VII

Produits	Liaison C=O	CH_2 en du C=C	Substitution du noyau					Autres bandes caractéristiques
			1. 2	1. 2. 3	1. 2. 4. 5	1. 2. 3. 4	1. 2. 3. 4. 5	
LX	1670(+)	1435(.)	750(+)			822(+)		905(.)878(.)855(.) 780(-)690(.)
LXII	1700(+)	1435(.)	766(+)				870(-)	868(-)858(.)820(-)
LXI	1665(+)	1435(.)	760(+)			808(+)		790(+)835(-)885(-)
LXIII	1670(+)	1438(.)		776(+) 710(.)			880(.)	896(+)864(+)830(-) 758(+)

Nous trouvons la bande intense du groupement carbonyle dans l'intervalle 1700-1665cm^{-1} annoncé.

La groupement CH_2 en α du C=O est représenté par une bande particulièrement constante : 1438, 1435cm^{-1}.

Dans la région 900-650cm^{-1} les spectres de nos cétones présentent un nombre considérable de bandes.

Les bandes intenses à 822 et 750cm^{-1} vérifient la substitution du noyau aromatique du composé (LX). D'autre part nous constatons la présence de bandes respectivement de moyenne et de faible intensité à 855 et 780cm^{-1}. L'ensemble de ces quatre bandes est caractéristique du dérivé tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (45).

Nous trouvons pour le dérivé (LXII) les bandes de substitution attendues : 870 (1.2.3.4.5) et 766 (1.2.). Avec les bandes à 858 et 820cm^{-1}, elles constituent le quartet du tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène. A 1235cm^{-1} nous notons la bande intense représentative du groupement OCH_3.

Le spectre de la cétone (LXIII) montre les bandes classiques à 766 et 710cm^{-1} (1.2.3) et 880cm^{-1} (1.2.3.4.5), et de plus un grand nombre de bandes d'intensité forte ou moyenne, non identifiées.

L'examen du spectre de la cétone (LXI) montre l'absence certaine de bande de substitution (1.2.4.5) - dans l'intervalle 870-855 selon WEISSBERGER (43a) - et la présence des bandes caractéristiques du système phénanthrénique à 808 et 760cm^{-1}. Ces deux bandes associées à celles à 835 et 790cm^{-1} constituent le quartet du tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène.

II - Etude dans l'ultra-violet

Les spectres U.V. des cétones (LX) et (LXI) (planche 1, Nº 3 et 2) sont tout à fait compatibles avec ceux de la bibliographie, soit respectivement (41f) et (41g) pour les composés ci-dessus.

Le pont méthylénique n'entraîne aucune modification du spectre de la cétone (LXIII), rapporté à celui de la cétone (LX).

L'introduction d'un groupement OCH_3 se traduit par un léger effet bathochrome (cf page 43).

Tableau VIII

Produits	λ M	log ε
réf.41f	252	4,7
	285	4,03
	343	3,38
LX	252,7	4,74
	286,2	4,03
	355	3,4
réf.41g	245	4,3
	310	3,85
LXI	245	4,22
	314	3,85
LXIII	260	4,70
	295	3,82
	358	3,54
LXII	262	4,56
	298	3,47
	358	3,43

C - ETUDE DES PRODUITS OBTENUS PAR ACTION OXYDANTE DE L'ANHYDRIDE SELENIEUX SUR LES CETONES, TERMES DES DIFFERENTES SYNTHESES PRECÉDENTES

I - Généralités

De même que précédemment (page 46) pour les céto-1 méthyl-3 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalènes substitués, la théorie permet d'envisager différentes structures (Tableau XII).

Dans le cas des dérivés phénanthréniques, nous avons également obtenu deux types de diones nettement différenciées par leur couleur et leur comportement en milieu alcalin. Les unes orange ou marron virent au rose franc ou au violet en milieu alcalin, l'autre rouge ne présentant aucune modification de coloration.

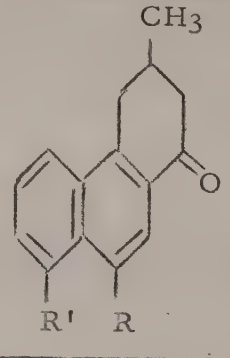
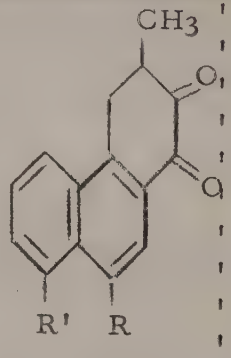
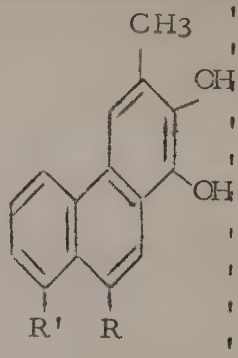
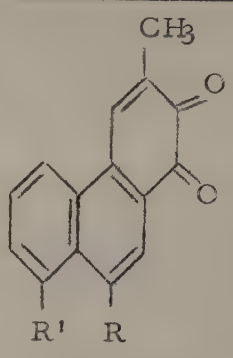
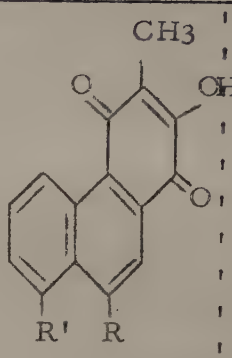
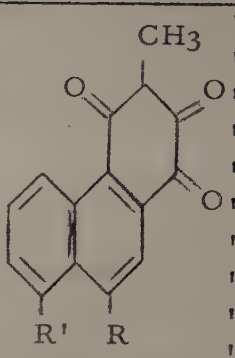
En ce qui concerne la localisation du groupement carbonyle dans l'I.R. (cf page 48), on a constaté dans le cas des quinones polycycliques (53), que deux groupements carbonylés se trouvant sur le même cycle absorbent entre 1680 et 1660cm^{-1}, alors que situés sur deux cycles différents, ils absorbent entre 1655 et 1635cm^{-1}. Différenciation basée toutefois sur un nombre restreint de quinones.

L'étude entreprise des phénanthrènediones semblent infirmer ces résultats puisque nous trouvons des fréquences d'absorption de 1645cm^{-1}.

II - Action oxydante de SeO_2 sur le céto-1 méthyl-3 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène

Le produit obtenu est rouge. Ce fait, joint à l'absence de groupement OH est en faveur de l'obtention d'une ortho

Tableau XII

						
R=HR'=H	LX	LXXXIIa	LXXXIIIa	LXIV	LXXXI	LXXXVa
R=OCH3R'=H	LXII	LXXXIIb	LXXXIIIb	LXXVIII	LXV	LXXXVb
R': pont méthylènique	LXIII	LXXXIIc	LXXXIIIc	LXXIX	LXVII	LXXXVc

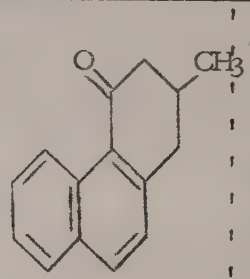
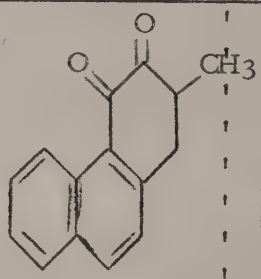
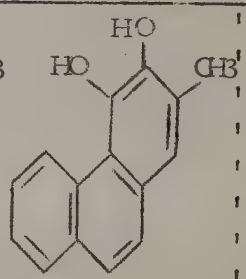
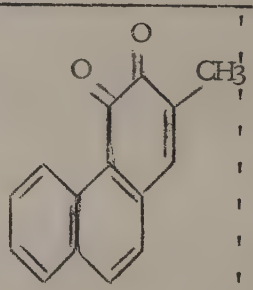
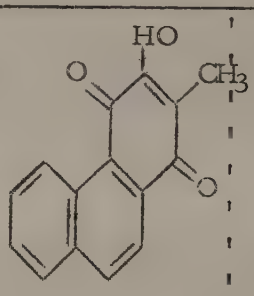
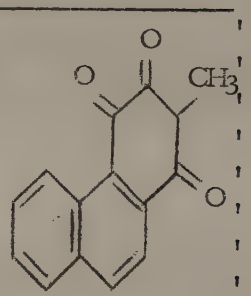
						
	LXI	LXXXIId	LXXXIIId	LXXX	LXVI	LXXXVd

Tableau XIV

Produits	Bandes caractéristiques des groupements			Substitution du noyau				Autres bandes caractéristiques
	OH	C=O	OCH_3	1.2	1.2.3	1.2.3.4	1.2.3.4.5	
LXIV	-	1705(.) 1680(+)	-	746(+)	-	808(+)	-	900(.) 873(.) 848(.) 776(-)
LXV	3400(+)	1660(+) 1630(+)	1235(+)	762(+)	-	-	855(.)	-
LXVII	3400(+)	1685(+) 1645(+)	-	-	778(+) 732(+)	-	890(.)	840(-) 810(-) 750(-)
LXVI	3350(+)	1675(+) 1645(+)	-	765(+)	-	820(.)	-	880(-) 845(.) 758(+)

quinone, mais le résultat analytique ne correspond à aucune des deux structures possibles (LXXXIIa) et (LXIV), tout au moins à l'état pur.

Etude dans l'infra-rouge

De même que dans l'étude de l'oxydation par SeO_2 du céto-1 méthyl-3 méthoxy-5 tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène (XXIIIa), nous trouvons dans le domaine du groupement C=O, deux bandes à 1705 et 1680cm^{-1} (spectre nº4, planche 6). La bande à 1705cm^{-1} peut difficilement être attribuée à la cétone de départ (1678cm^{-1} pour la position du groupement C=O de cette cétone). Cette considération serait en faveur de la structure (LXIV).

Dans ce cas, il est difficile de caractériser la double liaison éthylénique trisubstituée (page 54), autant dans la région des C=C str. que dans le domaine des C-H out of plane (40i). En effet, nous relevons bien une bande à 1632cm^{-1}, mais celle-ci est aussi dans la région du triplet, représentatif de la liaison C=C aromatique, que nous avons déjà signalée pour les molécules de ce type (page 92). D'autre part, la bande de la liaison C-H out of plane, n'est pas décelable dans ce cas, son domaine étant celui du système de bandes représentatif du tétrahydro phénanthrène déjà signalé pour toutes les cétones de ce type, et que nous retrouvons ici entre 900 et 650cm^{-1}.

Etude dans l'ultra-violet

Le spectre U.V. présente une bande dans le visible à 495mμ non déplacée en milieu alcalin, correspondant à la coloration rouge initiale du produit, ce qui confirme l'absence de groupement OH. Nous verrons ultérieurement que le spectre obtenu (Nº1, planche 3) dans ce cas est tout à fait comparable à celui des autres quinones phénanthréniques. La seule différence étant la disparition dans le cas présent de la bande à 380mμ lorsque l'on passe en milieu alcalin (spectre nº2, planche 3).

Conclusion Les considérations précédentes conduisent à admettre la structure (LXIV) comme la plus probable.

Tableau XIII

	Produits	λ M	log ε
Milieu neutre	LXIV	235	4,45
		292	4,45
		330	3,48
		380	3,50
		495	3,24
	LXVII	230	4,36
		293	4,28
		328	3,61
		384	3,24
		468	3,72
	LXVI	223	4,20
		286	3,93
		328	3,28
		390	3,16
		440	2,93
Milieu alcalin	LXVII	220	4,24
		248	4,10
		285	4,20
		330	3,63
		390	3,34
		548	2,90
	LXVI	215	4,28
		240	3,96
		286	3,86
		330	3,40
		380	3,18
		532	2,64

III - Action de SeO_2 sur le méthyl-2 céto-4 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène

Etude dans l'infra-rouge (Nº5, planche 6)

Le produit est jaune, ce qui serait en faveur d'une paraquinone. D'autre part le spectre I.R. montre la présence indiscutable d'un groupement OH (3350cm^{-1}) et d'un groupement C=O (1645cm^{-1}). Les structures (LXXXIId, LXXXIIId, LXXIX et LXXXV) sont donc exclues.

Il ne reste qu'une seule structure possible (LXVI) au demeurant la plus probable d'après les résultats analytiques trouvés.

De même que pour toutes les quinones de la série phénanthrénique, nous trouvons dans le spectre deux bandes d'intensité semblable à 1675 et 1645cm^{-1}. D'après les considérations développées précédemment (page 48 et 96), ces deux bandes en toute hypothèse, seraient attribuables auxgroupements carbonyles de la dione.

Nous retrouvons autour de 1600cm^{-1} le triplet caractéristique du noyau aromatique déjà signalé.

En ce qui concerne les substitutions, nous remarquerons que les bandes représentatives du tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène apparaissent modifiées par rapport à la cétone de départ, avec disparition cependant de la bande à 790cm^{-1}.

Etude dans l'ultra-violet

Les bandes relevées dans le tableau XIII montre l'analogie du spectre obtenu avec ceux des autres quinones de ce type (Nº2, planche 4). Le déplacement de la bande à 430mμ vers 532mμ (spectre nº1, planche 4), s'accompagnant d'un virage du jaune au rouge en milieu alcalin est en faveur de la présence du groupement OH.

Conclusion

Malgré le mauvais résultat analytique, il semble

que l'on peut admettre la structure (LXVI) comme probable, mais évidemment pas obtenue à l'état pur.

IV - Avtion de SeO_2 sur la céto-1 méthyl-3 acé-8.9 tétrahydro 1.2.3.4 phénanthrène

Etude dans l'infra-rouge

Le produit obtenu est brun foncé et le résultat analytique correspond à la structure paraquinonique (LXVII).

Cette dernière est confirmée par le spectre I.R. (N°6, planche 6), qui indique la présence du groupement OH à 3400cm^{-1}. Nous retrouvons là aussi, les deux bandes susceptibles d'être attribuées aux groupements carbonyles à 1685 et 1645cm^{-1}. Le résultat analytique excluant la présence de la cétone de départ confirme cette hypothèse.

Les bandes relevées dans le domaine des C-H out of plane correspond bien à la substitution attendue : 890cm^{-1} (1.2.3.45) et 778, 732cm^{-1} (1.2.3).

Remarquons l'intensité particulière de la bande à 1600cm^{-1} attribuée à la liaison C=C aromatique.

Etude dans l'ultra-violet

Le spectre U.V. (N°4, planche 4) confirme la présence du groupement OH : virage de la solution alcoolique du dérivé du marron au violet en milieu alcalin, se traduisant par le déplacement de la bande à 468mμ vers 548mμ (Tableau XIII) (spectre N°3, planche 4).

Conclusion

Tous les résultats analytiques et spectrographiques sont en faveur de la structure quinonique (LXVII).

V - Action de SeO_2 sur le céto-1 méthyl-3 méthoxy-9 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène

Etude dans l'infra-rouge

Le produit obtenu est brun clair et le résultat analytique quoique mauvais, est en faveur de la structure (LXV) structure confirmée par le spectre I.R. qui montre :

-laprésence d'un groupement OH à 3400cm^{-1}

-de même que dans les quinones précédentes, deux bandes à 1660 et 1630cm^{-1}. Nous remarquerons là aussi, que la cétone de départ ayant une bande de C=O à 1700cm^{-1}, aucune des deux bandes précédentes ne peut lui être attribuée.

La substitution est en accord avec le méthoxy-9 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène (45).

Conclusion

Par analogie avec les résultats, valables pour les autres quinones et malgré les mauvais résultats analytiques obtenus, nous pouvons admettre que nous avons isolé, impur, l'hydroxy-2 méthyl-3 méthoxy-9 phénanthrènedione-1.4.

C O N C L U S I O N

Dans ce travail, nous avons étudié la préparation de certaines cétones semi-aromatiques bi et tricycliques poly-substituées, en passant en revue leurs différentes méthodes de synthèse . Une réaction secondaire accessoire importante a été mise en évidence dans l'action de l'oxyde de propylène sur les organomagnésiens aromatiques, réaction qui ne semble pas avoir été décrite dans la bibliographie. L'étude spectrographique I.R. et U.V. des différents produits obtenus a été effectuée aux fins d'identification de leur structure.

Enfin, nous avons étudié les méthodes permettant de transformer les cétones cycliques obtenues en dérivé du phtiocol en établissant :

-que la méthode de PFEIFFER et HESSE était difficilement généralisable du fait de la difficulté d'isoler et de purifier les azométhines de ces cétones.

-que la méthode de RILEY d'oxydation à l'anhydride sélénieux ne conduisait dans les mêmes conditions expérimentales qu'à un seul produit, soit une orthoquinone, soit une hydroxy p.quinone. Il serait intéressant d'entreprendre l'étude des constantes redox et des propriétés vitaminiques K des hydroxy quinones obtenues.

B I B L I O G R A P H I E

(1) L.F.FIESER, J.Biol.Chem., 133, 391, (1940).

(2) R.W. MC KEE et collaborateurs. J.Biol.Chem., 61, 1245, (1939)

(3) H.DAM, J.GLAVIND et P.KAVOR, Helv.Chim.Acta. 23, 489, (1940

(4) L.F.FIESER, J.Amer.Chem.Soc., 50, 439, (1928)

(5) G.TOMMASI, Gazz.Chim.It., 50, 1, 263, (1920)

(6) J.B LAL et S.DUTT, J. Indian.Chem.Soc., 10, 577, (1933)

(7) J.E. LITTLE et collaborateurs, J.Biol.Chem., 174, 335, (1948)

(8) H.S.ALMQUIST et A.A.KLOSE, J.Amer.Chem.Soc., 61, 1611, (1939)

(9) R.J.ANDERSON et M.S. NEWMAN, J.Biol.Chem., 101, 773, (1933)
103, 197 et 405, (1933) 105, 279 (1934)

(10) H.R.BUTT, A.M.SNELL et A.E.OSTERBERG, Chem.Central. I, 84, (1940)

(11) F.BALL, J.Biol.Chem., 106, 515, (1934)

(12) S.HOOKER, J.Amer.Chem.Soc., 58, 1136, (1936)

(13) BUU-HOÏ et P. CAGNIANT, Comptes Rendus, 214, 87 (1942)

(14) L.F.FIESER, J.Amer.Chem.Soc., 49, 857, (1927)

(15) S.HOOKER, J.Amer.Chem.Soc., 58, 1181, 1198,et 1207, (1936)

(16) J.R. PRICE et R.ROBINSON, J.Chem.Soc., 1522, (1939)

(17) G.FAWAY et L.F.FIESER, J.Amer.Chem.Soc., 72, 996, (1950)

(18) R.H.THOMSON, J.Chem.Soc., 1277, (1949)

(19) R.KÜHN et K.WALLENFELS, Ber.d.deutsch.Chem.Ges., 74, 1594, (1941)

(20) K.WALLENFELS et GAUHE, Ber.d.deutsch.chem.Ges., 76, 325, (1943)

(21) F.KÖGL et collaborateurs, Liebig's Annalen, 482, 105 (1930)

(22) L.ASAHINA et S.SHIBATO, Ber.d.deusch.chem.Ges., 72, 1531, (1939)

(23) RILEY, MARLEY et FRIEND, J.Chem.Soc., 1875 (1932)

(24) M.GODCHOT et CAUQUIL, Comptes Rendus, 202, 326, (1936)

(25) R.K.CALLOW et O.ROSENHEIM, J.Chem.Soc., 387, (1933)

(26) F.WEYGAND et K.SCHRÖDER, Ber.d.deutsch chem.Ges., 74, 1844 (1941)

(27) P. PFEIFFER et T.HESSE, J.für pr.chem., 158, 315 (1941)

(29) K.WALLENFELS, Ber.d.deutsch.chem.Ges., 74, 1428, (1941)

(30) P. CAGNIANT, Comptes Rendus, 232, 734, (1951)

(31) P. CAGNIANT et D. CAGNIANT, Bull.Soc.Chim., 19, 185, (1953)

(32) N.G.GAYLORD et E.I.BECKER, Chemical Reviews, 49, (1951)

(33) P. CAGNIANT, Bull.Soc.Chim., 15, 847, (1949)

(34) C.MONITZER et P.PILLON, Bull.Soc.Chim., 802, (1950)

(35) W.E.BACHMANN et G.D.CORTES, J.Amer.Chem.Soc., 65, 1331, (1943)

(36) Organic Syntheses, vol.I, p.136, J. Wiley & Sons, New-York.

(37) J.LOCKETT et W.F.SHORT, J.Chem.Soc., 787-90, (1939)

(38) The caracterization og organic compounds. S.M.Mc ELVAIN
The Macmillan Company, New-York (1946) p.193

(39) G.DARZENS et A.LEVY, Comptes Rendus, 73, 202, (1936)

(40) L.J.BELLAMY, The Infra Red Spectra of complexe Molecules

(a)	page 34	(f)	page 48
(b)	" 117	(g)	" 65
(c)	" 36	(h)	" 150
(d)	" 46	(i)	" 15
(e)	" 45		

(41) R.A.FRIEDEL et MILTON ORCHIN, Ultraviolet Spectra of aromatic Compounds, J.Wiley & Sons, New-York

(a)	spectre nº24	(f)	spectre nº240
(b)	" 59	(g)	" 241
(c)	" 230	(h)	" 254
(d)	" 231	(i)	" 255
(e)	page 19		

(42) RAMAR-LUCAS et P.AMAGA, Bull.Soc.Chim., 4, 5, 119 (1932)

(43) Technique of organic Chemistry. Edit.Weissberger, Vol.IX
(a) page 391 (d) page 378
(b) " 499 (e) " 451
(c) " 435

(44) C.G.CANNON et G.B.B.M.SUTHERLAND, Spectrochimica Acate.,4, 373, (1951)

(45) D.CAGNIANT et P.CAGNIANT, Bull.Soc.Chim., 11-12, 1403 (1957)

(46) L.F.FIESER et M.FIESER, Advanced Organic Chemistry, Reinhold Publishing Coorporation, New-York, page

(47) P.BARCHEWITZ, F.TATIBOUËT et P.SOUCHAY, Comptes Rendus 236, 1665 (1953)

(48) D.J.COSGROVE, D.G.H.DANIELS, J.K.WHITHEAD et J.D.S.GOULDEN, J.Chem.Soc., 48, 21, (1952)

(49) M.L.JOSIEN et L.FUSON, J.M.LEBAS et T.M.GREGORY, J.Chem.& Phys. 21, 331, (1953)

(50) M.L.JOSIEN et J.DESCHAMPS, J.Chem.& Phys., 52, 213, (1955)

(51) P.YATS, M.I.ARDAS et L.F.FIESER, J.Amer.Chem.Soc., 78, 650, (1956)

(52) M.L.JOSIEN et N.FUSON, Bull.Soc.Chem. 389, (1952)

(53) D. HADZI et N. SCHEPPARD, J.Amer.Chem.Soc., 73, 5460, (1951)

(54) M.St C.FLETT, J.Chem.Soc., 1441, (1948)

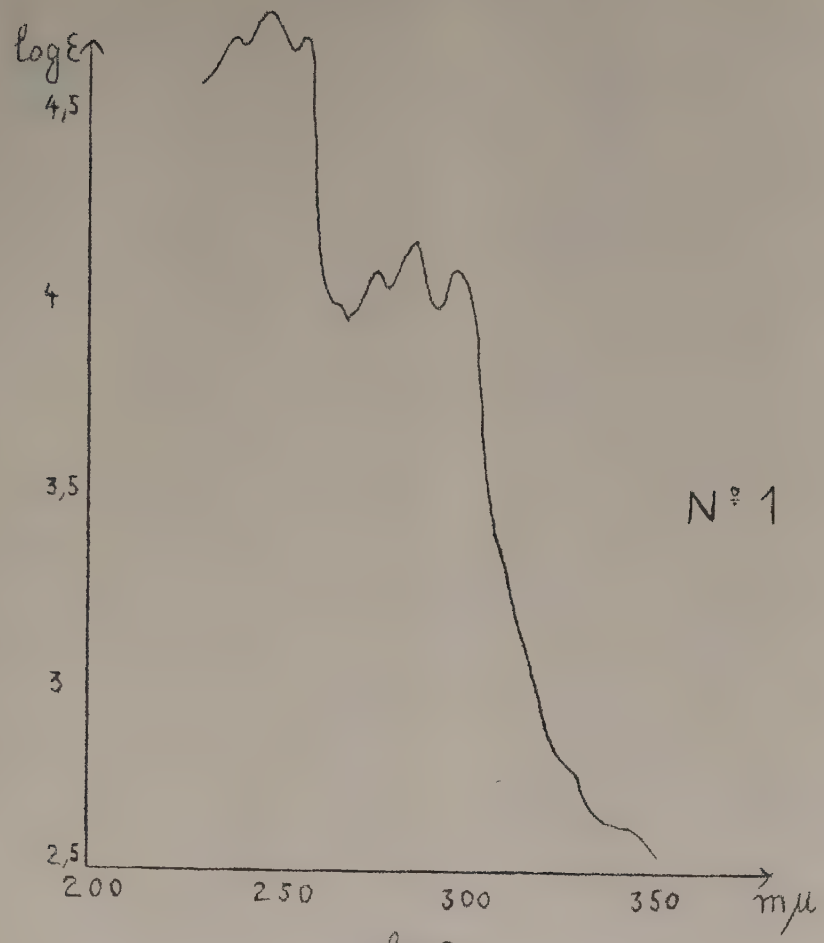
(55) Newer Methods of preparative organic Chemistry. Interscience publishers. Inc. New-York, p.513.

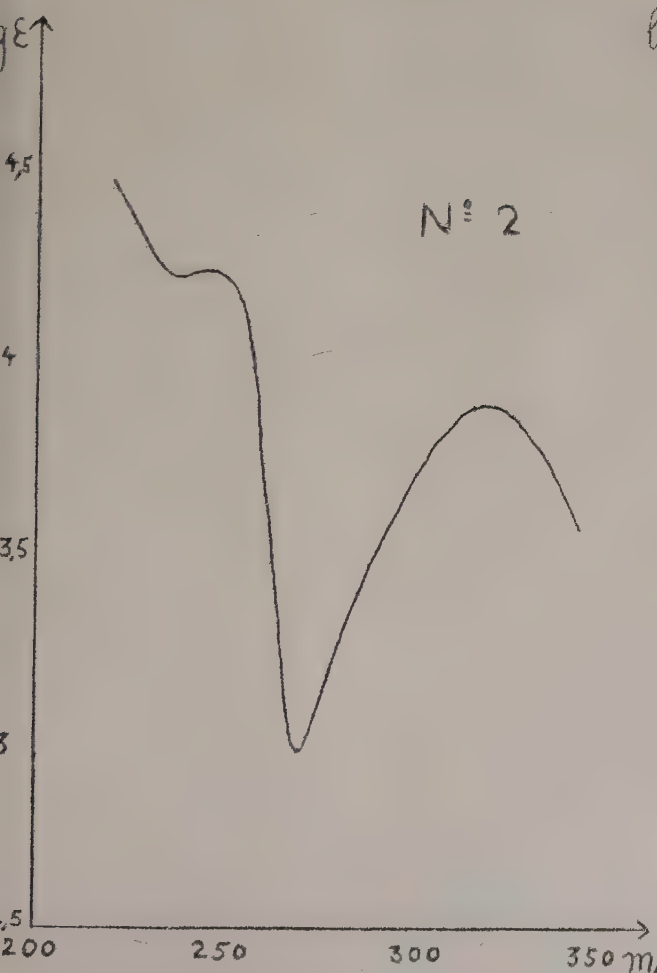
(56) R.HAWORTH, J. Chem. Soc., 454, (1934)

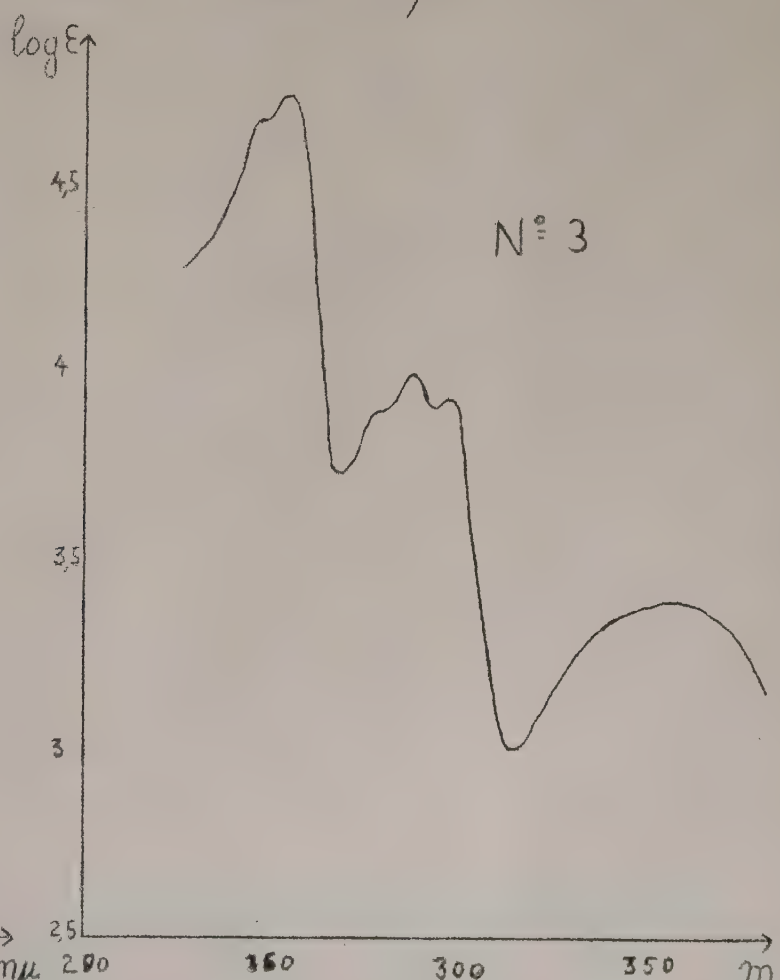
(57) F.MILLER et BACHMANN, J.Amer.Chem.Soc., 57, 768, (1935)

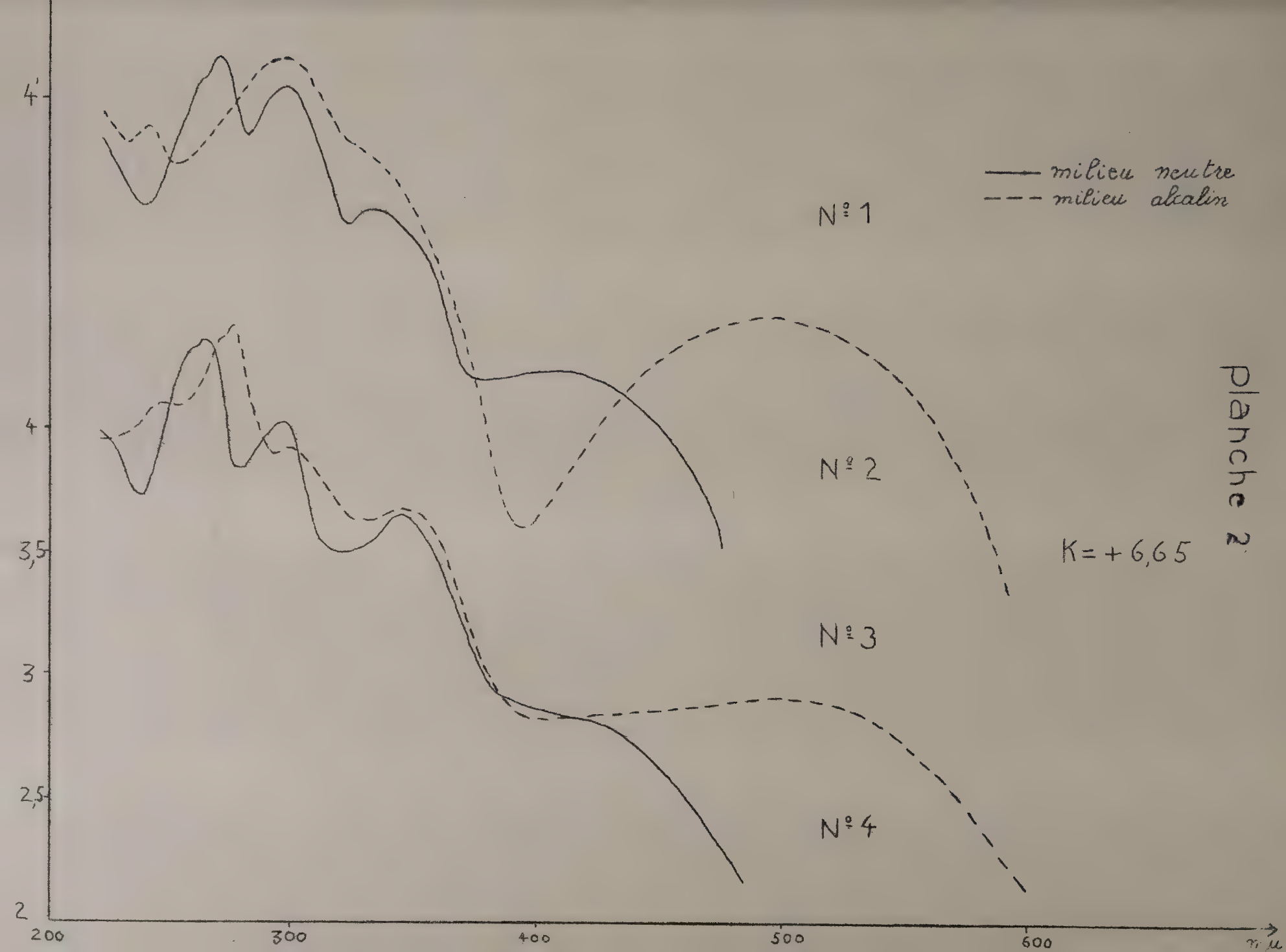
(58) Nomenclature de l'Union Internationale de Chimie. Bull.Soc.Chim. p.1216 à 1268, (1958)

planche 1


log ε
4,5
4
3,5
3
2,5
200
250
300
350
mμ
N° 1


ε
4,5
4
3,5
3
,5
200
250
300
350 mμ
N° 2


log ε
4,5
4
3,5
3
2,5
200
250
300
350
mμ
N° 3


4
4
3,5
3
2,5
2
200
300
400
500
600
mμ
milieu neutre
milieu alcalin
N° 1
N° 2
N° 3
N° 4
K = + 6,65
Planche 2

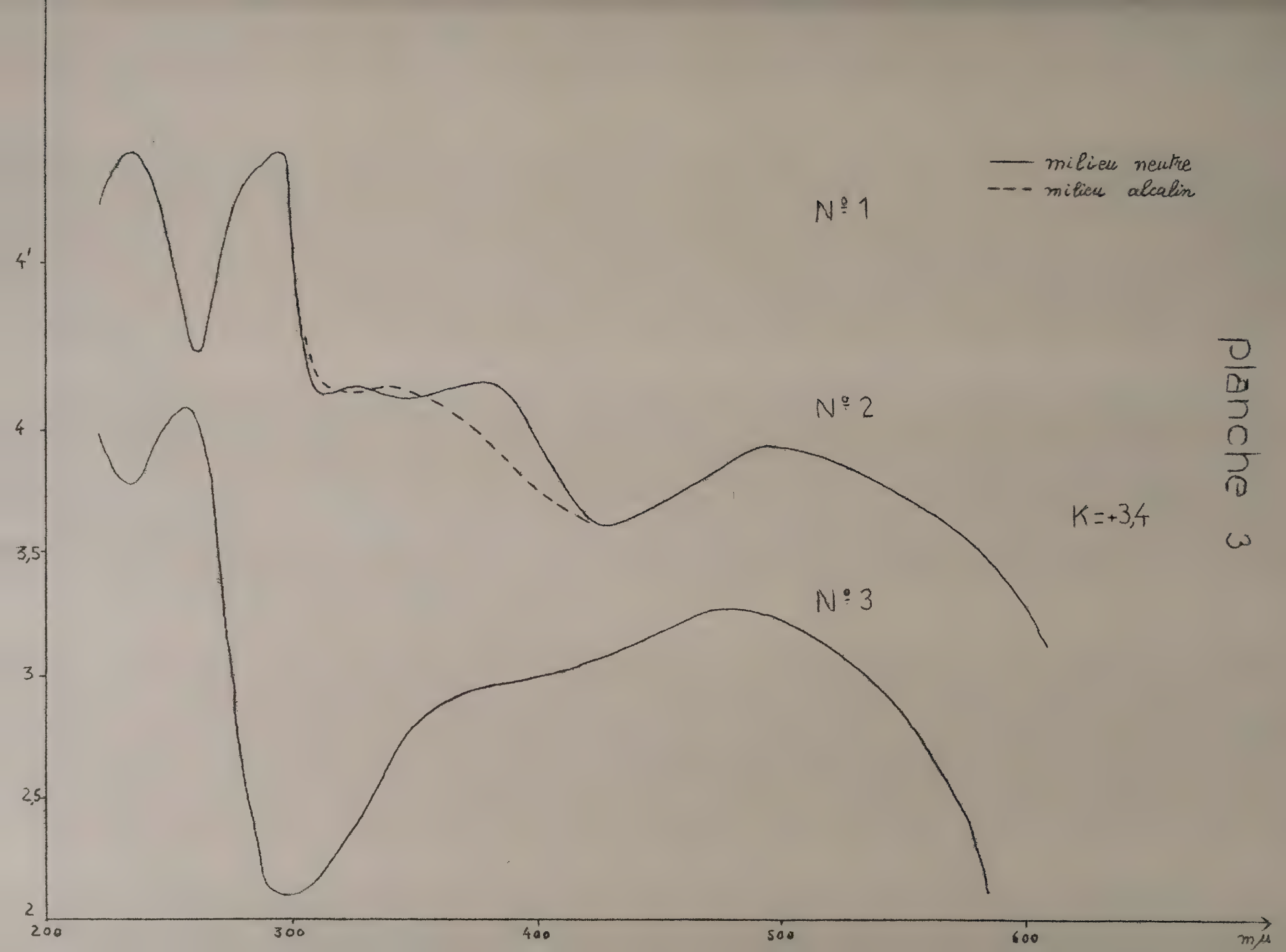
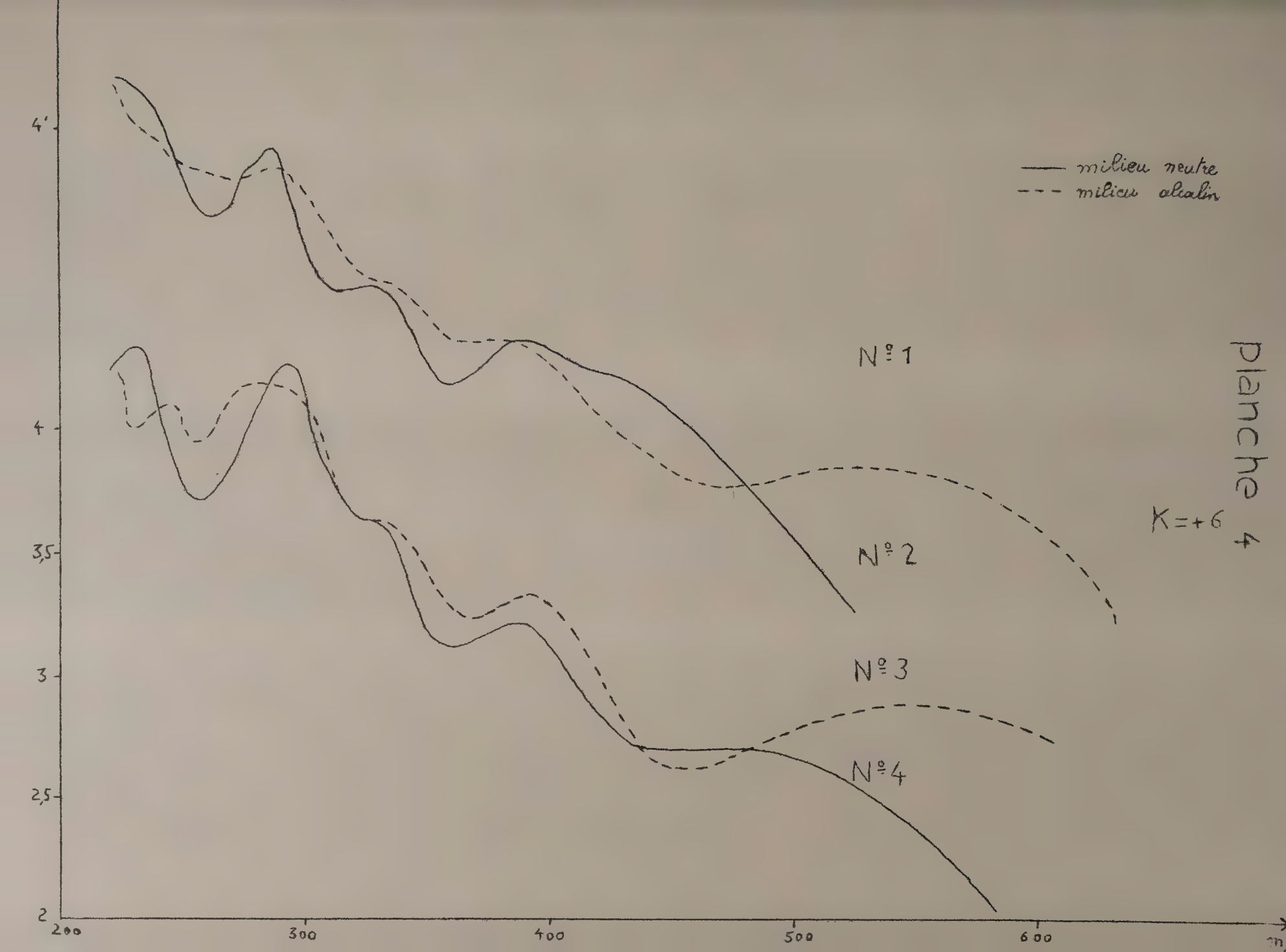

milieu neutre
milieu alcalin
N° 1
N° 2
N° 3
K = +3,4
4'
4
3,5
3
2,5
2
200
300
400
500
600
mμ

Planche 3


4'
4
3,5
3
2,5
2
200
300
400
500
600
m
milieu neutre
milieu alcalin
N° 1
N° 2
N° 3
N° 4
K = + 6
planche 4

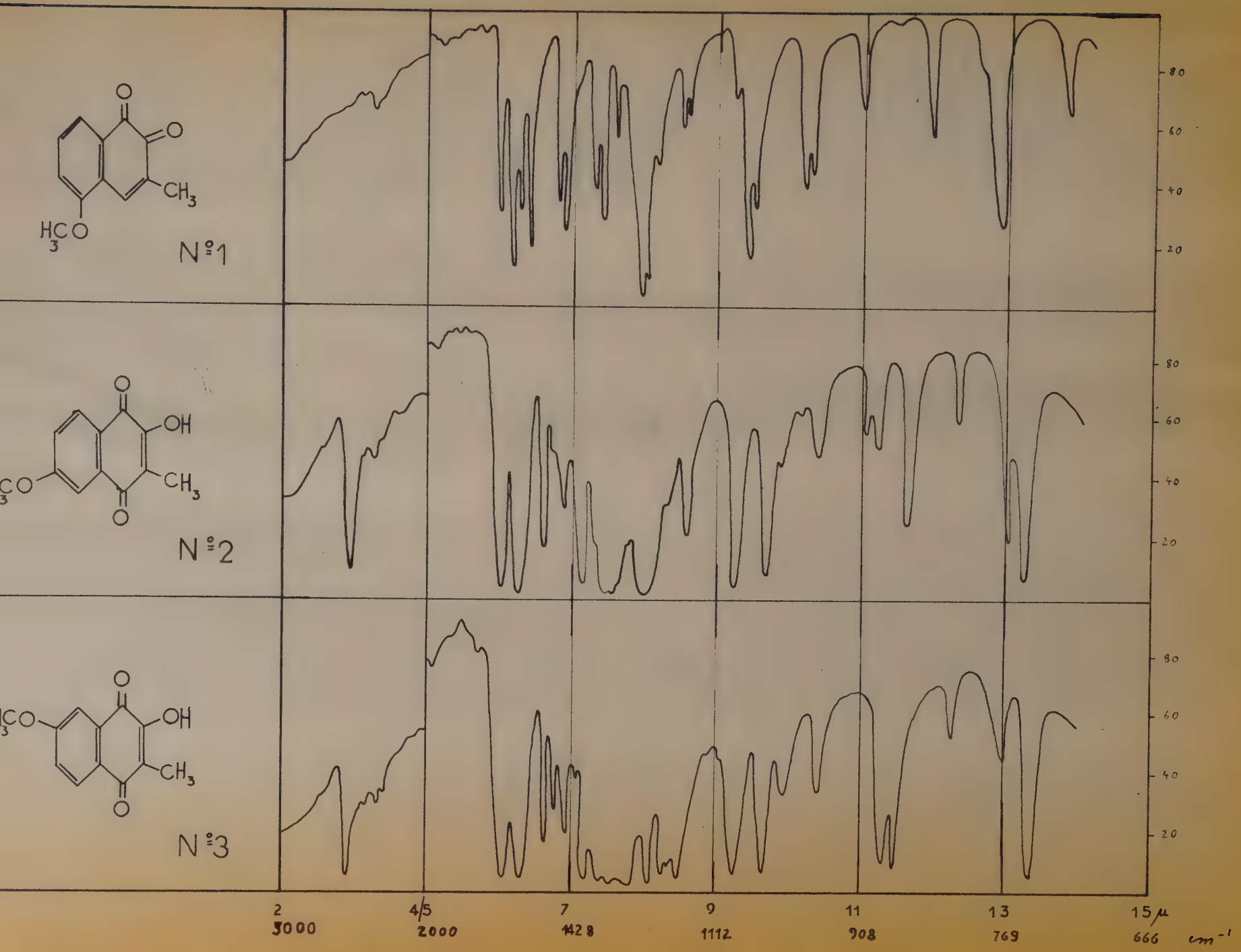

N°1
N°2
N°3
80
60
40
20
2
3000
4/5
2000
7
1428
9
1112
11
908
13
769
15 μ
666
cm⁻¹

planche 5

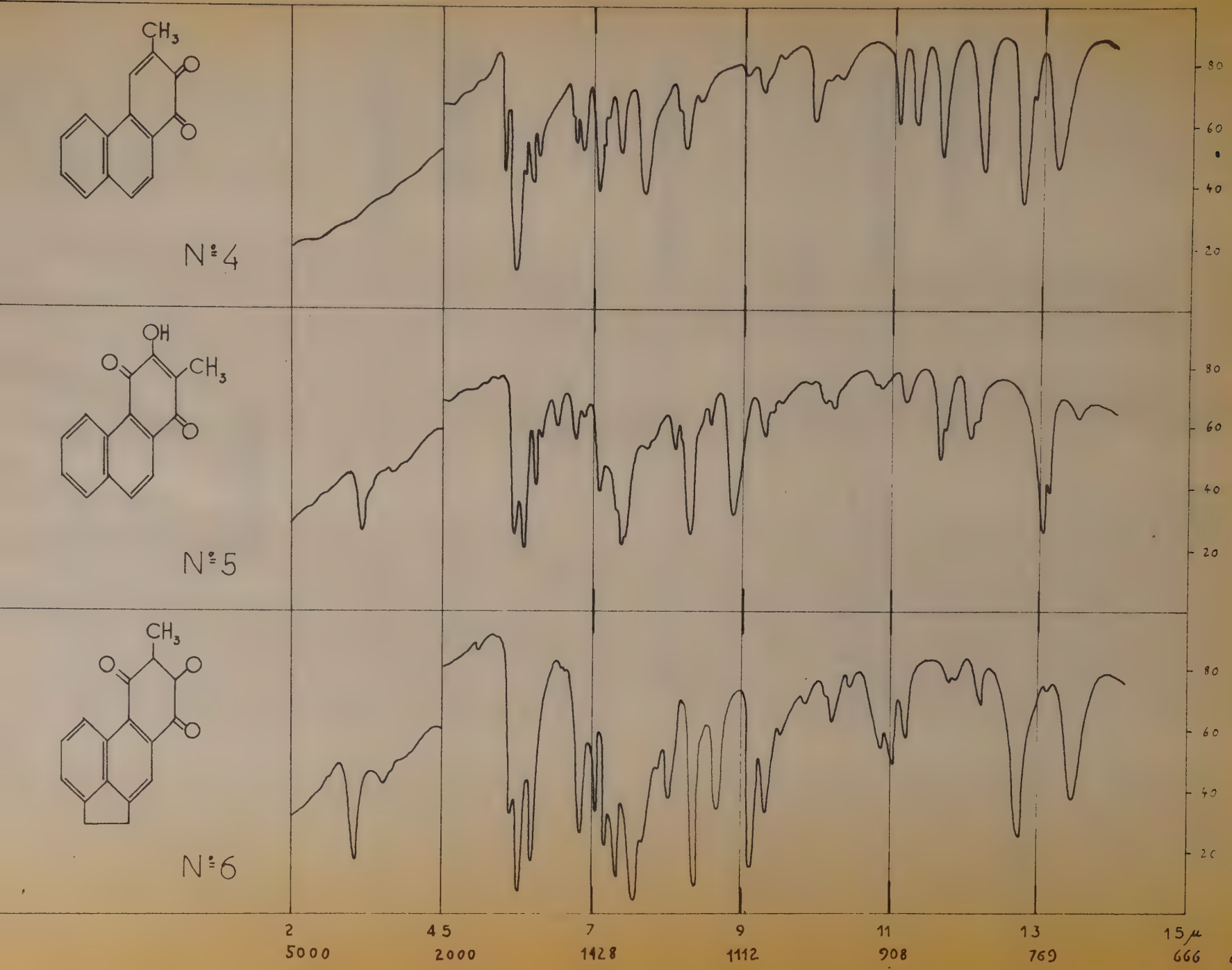

CH3
N°4
OH
CH3
N°5
CH3
N°6
80
60
40
20
2
5000
4 5
2000
7
1428
9
1112
11
908
13
769
15 μ
666
cm-1

planche 6

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER : Synthèse des hydroxy-2 méthyl-3 naphtalènedione-1.4 méthoxylées	
-Partie théorique	7
-Partie expérimentale	18
-Partie spectrographique	36
CHAPITRE DEUXIEME : Synthèse des benzophtiocols et de leurs dérivés.	
-Partie théorique	57
-Partie expérimentale	62
-Partie spectrographique	88
CONCLUSION	104
BIBLIOGRAPHIE	105

---ooOoo---

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"Réactions anormales avec les halogénures d'Arylméthyl magnésium".

Strasbourg, le 16 FEVRIER 1963
Le Président de Thèse,

R. LOMBARD

VU
Strasbourg, le 16 FEVRIER 1963
Le Doyen,

Georges Millot

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 18 février 1963
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,

J.F. ANGELLOZ.